



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ
ΠΟΛΥ (N -ΙΣΟΠΡΟΠΥΛΑΚΡΥΛΑΜΙΔΙΟΥ)
(PNIPAA_m) ΚΑΙ ΜΙΓΜΑΤΩΝ PNIPAA_m-ΝΕΡΟΥ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΟΛΓΑΣ Δ. ΚΑΛΟΓΕΡΗ

Διπλωματούχου Φυσικού, Πανεπιστήμιου Πατρών

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ

Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2017



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

**ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΚΑΙ ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ
ΠΟΛΥ (N -ΙΣΟΠΡΟΠΥΛΑΚΡΥΛΑΜΙΔΙΟΥ)
(PNIPAA_m) ΚΑΙ ΜΙΓΜΑΤΩΝ PNIPAA_m-ΝΕΡΟΥ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΟΛΓΑΣ Δ. ΚΑΛΟΓΕΡΗ

Διπλωματούχου Φυσικού, Πανεπιστήμιου Πατρών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Ε. ΚΟΝΤΟΥ-ΔΡΟΥΓΚΑ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Π. ΤΑΡΑΝΤΙΛΗ, Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούνιος 2017

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, μελετήθηκε η θερμική και η διηλεκτρική συμπεριφορά του θερμο-ανταποκρινόμενου πολυμερούς PNIPAAm και των υδατικών διαλυμάτων του PNIPAAm. Το PNIPAAm είναι ίσως το πιο πολλά υποσχόμενο πολυμερές της κατηγορίας αυτής, κυρίως λόγω της θερμοκρασίας στην οποία παρατηρείται η μεταβολή στις ιδιότητες του, η οποία είναι κοντά στη θερμοκρασία του ανθρώπινου σώματος.

Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν η διερεύνηση της υαλώδους μετάβασης και της θερμικής απόκρισης και η συσχέτισή τους με το μοριακό βάρος αλλά και με την επίδραση της περιεκτικότητας του νερού στο πολυμερές.

Για το σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν δείγματα σε ένα εύρος υδατώσεων. Οι τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν είναι η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry-DSC) και η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy-DRS). Τέλος, έγιναν μετρήσεις Ισόθερμης Ρόφησης Νερού σε Ισορροπία (Equilibrium Sorption Isotherm-ESI).

Από την ανάλυση των αποτελεσμάτων DSC προέκυψε η εξάρτηση της θερμοκρασίας της υαλώδους μετάβασης από την περιεκτικότητα σε νερό. Η θερμική απόκριση, η κρυστάλλωση και η τήξη του νερού στα διαλύματα παρατηρήθηκε μόνο σε υψηλά ποσοστά υδάτωσης.

Για τη διηλεκτρική μελέτη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (DRS), όπου εφαρμόστηκε εναλλασσόμενο πεδίο στο υπό μελέτη δείγμα. Έτσι μετρήθηκε η διηλεκτρική συνάρτηση του υλικού, η οποία μας έδωσε πληροφορίες σχετικά με τους μηχανισμούς αποκατάστασης.

Τέλος, οι μετρήσεις ισόθερμης υδατώσεως (ESI) έδειξαν ότι το PNIPAAm, $M_w=19300$ g/mol παρουσιάζει μεγαλύτερο κλάσμα νερού (ή κλάσμα υδάτωσης) από το PNIPAAm, $M_w=6000$ g/mol.

ABSTRACT

The present master thesis deals with the study of the thermal and the dielectric behavior of PNIPAAm and the aqueous solutions of PNIPAAm. PNIPAAm is perhaps one of the most promising thermo-responsive polymers, mainly due to its transition temperature, which is close to the human body temperature.

The aim of the study was the investigation of the glass transition, the thermo-responsive-behavior and how the effect of the polymer's molar weight and the degree of which the addition of water to native samples affect them.

For this purpose, samples were prepared over a wide range of water content. The main experimental techniques employed were Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS). Finally, measurements of Equilibrium Sorption Isotherm (ESI) took place at room temperature (RT).

Through the analysis of the DSC data, the dependence of the glass transition from the samples' hydration level. The thermo-responsive transition, the crystallization and melting were only observed for the aqueous solution of PNIPAAm.

For the dielectric study, Dielectric Relaxation Spectroscopy measurements were performed where an alternating electric field was applied to the samples. The dielectric function of the sample was measured, which gave us feedback on its relaxation mechanisms.

Finally, the E.S.I. measurements have shown that the hydration level [Hw(wt%)] of PNIPAAm, Mw=19300 g/mol is higher than the hydration level of PNIPAAm, Mw=6000 g/mol.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ τον επιβλέποντα καθηγητή, κ. Απόστολο Κυρίτση, για την άψογη συνεργασία καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας, τον κ. Παναγιώτη Κλώνο, χωρίς την συμβολή του οποίου δεν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί η συγκεκριμένη εργασία, την υποψήφια διδάκτορα Διονυσία Αραβοπούλου και όλη την ομάδα Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του Ε.Μ.Π. για τη συνεχή ροή γνώσεων και το ευχάριστο κλίμα συνεργασίας.

Τους ευχαριστώ για τη διδασκαλία του αντικειμένου, την καθοδήγησή τους και την επίβλεψη των μετρήσεων καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, για τις πολύτιμες υποδείξεις τους όσον αφορά τη συγγραφή της εργασίας, και κυρίως, για την υπομονή και κατανόησή τους.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Πίσπα και τους συνεργάτες του στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας (Ι.Θ.Φ.Χ) του Εθνικού Ίδρυματος Ερευνών (ΕΙΕ) (National Hellenic Research Foundation) για τη σύνθεση των υλικών αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην κ. Ντίνα Γαλάνη, την κ. Αλεξάνδρα Θεοφάνη και τους φίλους μου, που με στήριξαν σε αυτή μου την προσπάθεια.

*Για την οικογένειά μου,
που με στηρίζει πάντα και παντού.*

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο : ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ.....	9
1.1. ΕΞΥΠΝΑ ΥΛΙΚΑ.....	9
1.2. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ.....	10
1.3. ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ	16
1.4. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΑΣΕΙΣ	18
1.4.1. ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ.....	18
1.4.2. ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ	21
1.5. ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ (Stimuli-Responsive Polymers).....	21
1.5.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΠΟΚΡΙΣΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	23
1.6. ΘΕΡΜΟ-ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ (Thermoresponsive polymers).....	24
1.6.1. ΠΟΛΥ(Ν-ΙΣΟΠΡΟΠΥΛΑΚΡΥΛΑΜΙΔΙΟ) (PNIPAAm).....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	30
2.1. ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)	30
2.1.1. ΜΕΘΟΔΟΣ DSC	30
2.1.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ DSC	32
2.2. ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (DRS).....	33
2.2.1. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ ^[22]	33
2.2.2. ΜΕΘΟΔΟΣ DRS	39
2.2.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ DRS	42
2.3. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΕ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΡΟΦΗΣΗΣ-ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΝΕΡΟΥ, ESI (EQUILIBRIUM SORPTION ISOTHERMS).....	44
2.3.1. ΜΕΘΟΔΟΣ ESI ^[21]	44
2.3.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ESI.....	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο : ΥΛΙΚΑ	47
4.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ	47
4.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑΤΩΝ PNIPAAm-ΝΕΡΟΥ.....	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	52
5.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ	52
ΥΔΑΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΞΗΡΑΝΤΗΡΕΣ.....	53
PNIPAAm, Mw=6000 g/mol.....	53
PNIPAAm, Mw=19300 g/mol	56
ΥΔΑΤΩΣΕΙΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ PNIPAAm- ΝΕΡΟΥ.....	60
PNIPAAm, Mw=6000 g/mol	60
PNIPAAm, Mw=19300 g/mol	65

5.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ	74
ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ	82
5.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΙΣ ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΕ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΡΟΦΗΣΗΣ-ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΝΕΡΟΥ, ESI (EQUILIBRIUM SORPTION ISOTHERMS)	85
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	88
DSC 88	
ΥΔΑΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΞΗΡΑΝΤΗΡΕΣ	88
ΜΙΓΜΑΤΑ ΡΝΙΡΑAm-ΝΕΡΟΥ	89
DRS 90	
ΥΔΑΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΞΗΡΑΝΤΗΡΕΣ	90
E.S.I. 90	
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	91
ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ	93

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο : ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ

1.1. ΕΞΥΠΝΑ ΥΛΙΚΑ

Ένα από τα πιο συναρπαστικά και καινοτόμα είδη υλικών είναι τα λεγόμενα έξυπνα υλικά (smart materials). Έχουν την ικανότητα να αποκρίνονται σε εξωτερικά ερεθίσματα, όπως το pH, τη θερμοκρασία, την ιοντική καταπόνηση, το ηλεκτρικό ή μαγνητικό πεδίο, κάποια φωτεινή, χημική ή βιολογική διέγερση. Η ελεγχόμενη αυτή απόκριση δύναται να επιφέρει και τις επιθυμητές για κάθε εφαρμογή ιδιότητες. Το ενδιαφέρον έχει στραφεί κυρίως σε πολυμερή υλικά επειδή συνδυάζουν πλήθος πλεονεκτημάτων σε σχέση με τα μέταλλα και τα κεραμικά. Μερικά από αυτά είναι η ευκολία μορφοποίησης, ώστε να δώσουν προϊόντα πολύπλοκης γεωμετρίας, το γεγονός ότι διαθέτουν διαφάνεια, οπότε μπορούν να αντικαταστήσουν το γυαλί, η χαμηλή πυκνότητα, η αντίσταση στη διάβρωση, καλές μηχανικές ιδιότητες και αρκετά χαμηλό κόστος.

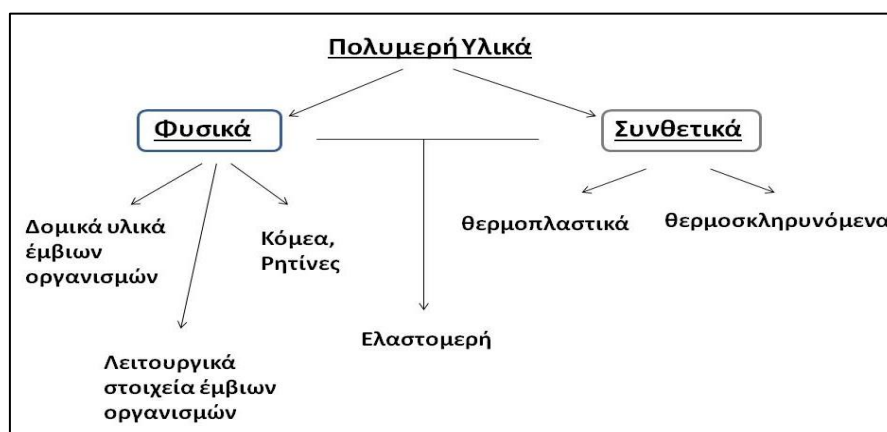
Material	Input/Stimulus	Output/Response	Application
Polymeric gel	pH change	Swelling or contracting	Artificial muscle
Electro-rheological fluid	Electric signal	Viscosity change	Torsional steering system damper
Pyroelectric material	Temperature	Electric signal	Personnel sensor (open super-market door)
Polymer (eg thin film cellulose), ceramic	Humidity change	Capacity/resistance change	Humidity sensors
Self-Healing Materials	Force	Force	Smartphone chassis
Smart metal alloys	Temperature	Shape	Motor actuators
Dielectric Elastomers	Voltage	Strain	Robotics

Σχήμα 1. Κατηγορίες έξυπνων υλικών και εφαρμογές τους.

1.2. ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ

Μια κατηγορία υλικών που απαντάται στη φύση αλλά συντίθεται και στα εργαστήρια είναι τα **πολυμερή**. Αποτελούνται από επαναλαμβανόμενες ομάδες ατόμων, τα **μονομερή** (mers), η χημική αντίδραση των οποίων καλείται πολυμερισμός και δημιουργεί μακριές αλυσίδες, τα **μακρομόρια** (macromolecules). Οι δομικές μονάδες της αλυσίδας συνδέονται μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς, ενώ οι ίδιες οι αλυσίδες-μακρομόρια αλληλοσυνδέονται είτε με απλούς δεσμούς υδρογόνου ή van der Waals (φυσικοί δεσμοί), είτε με σταυροδεσμούς (crosslinks), και είναι υπεύθυνες για τη δομή και συνεπαγωγικά για τις ιδιότητες του πολυμερούς.

Με κριτήριο την προέλευσή τους τα πολυμερή χωρίζονται σε φυσικά και συνθετικά (Σχήμα 2). Τα πρώτα είναι αυτά που παράγει η φύση και αποτελούν βασικά δομικά υλικά (κυτταρίνη, κερατίνη, γλυκογόνο κλπ) και λειτουργικά στοιχεία των ζώντων οργανισμών (πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, DNA, RNA). Το φυσικό μετάξι, το καουτσούκ και οι ρητίνες συναντούνται ως παράγωγα ζώων και φυτών. Αντίθετα, τα συνθετικά πολυμερή είναι αυτά που κατασκευάζει ο άνθρωπος σύμφωνα με τις ανάγκες του. Για το λόγο αυτό έχουν και βελτιωμένες ιδιότητες.

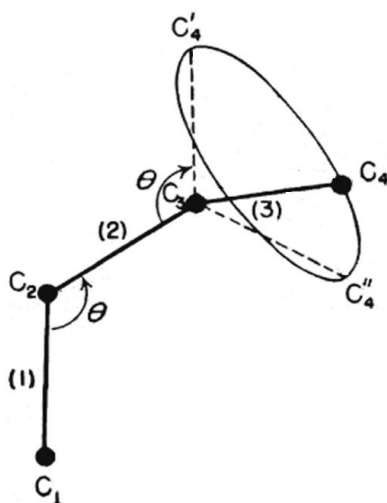


Σχήμα 2. Κατηγορίες πολυμερών υλικών.

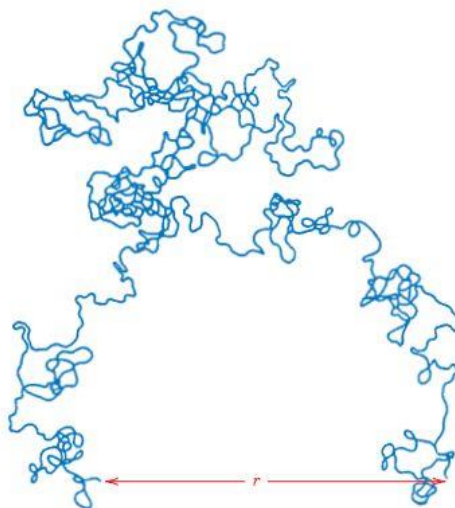
Τα φυσικά χαρακτηριστικά ενός πολυμερούς καθορίζονται από το μοριακό βάρος (M), το σχήμα και τη μοριακή δομή τους. Το μέγεθος του μοριακού βάρους επηρεάζει χαρακτηριστικά του πολυμερούς όπως τη θερμοκρασία τήξης. Πολυμερή με M της τάξης των 100g/mol (πολύ μικρές αλυσίδες) έχουν υγρή ή αέρια μορφή σε θερμοκρασία δωματίου, για $M \sim 1000\text{g/mol}$ είναι εύπλαστα στερεά, ενώ για M της τάξης των 10000g/mol και άνω έχουν στερεή μορφή.^[1]

Όσο αφορά το σχήμα, δεδομένου το ότι οι απλοί δεσμοί είναι ικανοί να περιστρέφονται και να κάμπτονται στις τρεις διαστάσεις, ένα μακρομόριο δεν είναι απαραίτητα ευθύγραμμο. Αντιθέτως, επειδή τα πολυμερή αποτελούνται από μεγάλο αριθμό μοριακών αλυσίδων με δυνατότητα κάμψης, περιέλιξης και αναδίπλωσης (Σχήμα 3), παρατηρείται εκτεταμένη αλληλοδιείσδυση και διαπλοκή γειτονικών μακρομορίων (Σχήμα 4). Αυτή η γεωμετρία προσδίδει στο υλικό μηχανικές και

θερμικές ιδιότητες, όπως η μεγάλη ελαστική παραμόρφωση και η αντοχή στις εφαρμοζόμενες μηχανικές τάσεις και θερμικές δονήσεις.



Σχήμα 3. Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου με τον οποίο το σχήμα των μοριακών αλυσίδων επηρεάζεται από τη θέση των ατόμων άνθρακα του σκελετού. Τα C_1 και C_2 μπορεί να βρίσκονται οπουδήποτε στο χώρο. Οι θέσεις των C_3 και C_4 όμως σχηματίζουν γωνία θ με τους δεσμούς μεταξύ των δύο προηγούμενων ατόμων (όπως ορίζεται από τον εστιγμένο κύκλο).



Σχήμα 4. Σχηματική αναπαράσταση του μορίου αλυσίδας πολυμερούς με διάφορες εκκεντρότητες και συστροφές, δημιουργούμενες από περιστροφές των δεσμών των αλυσίδων. Με r συμβολίζεται η απόσταση των ελεύθερων άκρων της αλυσίδας.

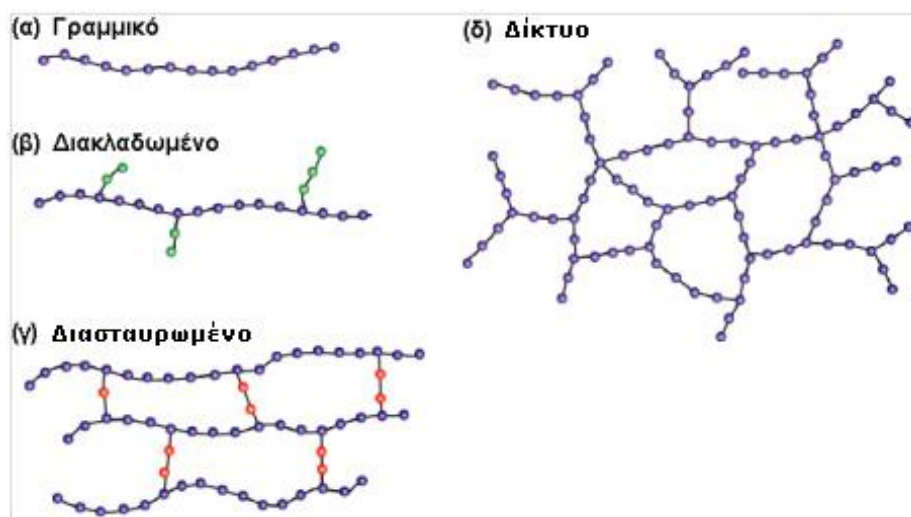
Ο τρίτος καθοριστικός παράγοντας είναι η μοριακή δομή και αναφέρεται στον τρόπο με τον οποίο συνδέονται οι πολυμερικές αλυσίδες μεταξύ τους. Σύμφωνα με αυτή τα πολυμερή ενδέχεται να είναι :

- **Γραμμικά (linear)**
 - Στα γραμμικά πολυμερή η κάθε αλυσίδα συνδέεται με δύο γειτονικές στα ελεύθερα άκρα της, σχηματίζοντας πιο μακριές εύκαμπτες αλυσίδες. Οι δεσμοί που κρατούν τα μονομερή ενωμένα μεταξύ τους είναι κυρίως van der Waals. (Σχήμα 5 (α))

- **Διακλαδισμένα (branched)**
 - Τα διακλαδισμένα πολυμερή περιέχουν δομικές μονάδες, οι οποίες ενώνονται χημικά πλαγίως στις δομικές μονάδες της κύριας πολυμερικής αλυσίδας (κλάδοι), σχηματίζοντας διακλαδώσεις. Αποτέλεσμα αυτού είναι η αύξηση των άκρων της αλυσίδας που μένουν ελεύθερα χωρίς να ενώνονται μεταξύ τους. (Σχήμα 5 (β))

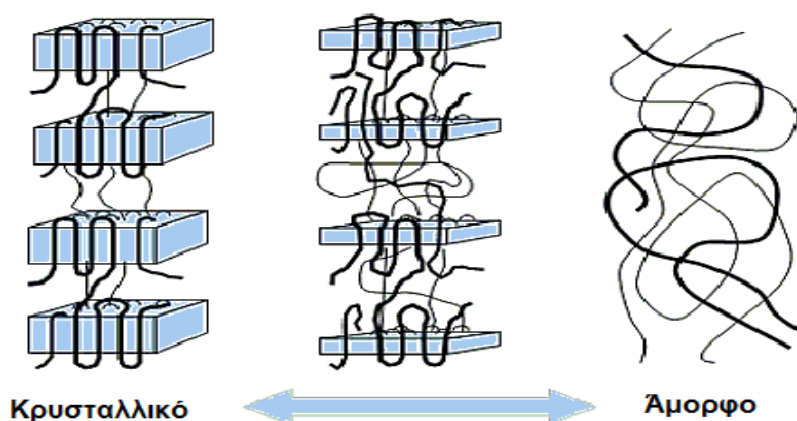
- **Διασταυρωμένα (crosslinked)**
 - Τα μόρια τους αποτελούνται από γραμμικές αλυσίδες που συνδέονται μεταξύ τους σε διάφορες θέσεις με διασταυρούμενες ομοιοπολικές συνδέσεις (σταυροδεσμοί (crosslinks)) σχηματίζοντας πλέγμα. Όπως και τα διακλαδισμένα, αναπτύσσονται σε δύο διαστάσεις. (Σχήμα 5 (γ))

- **Δικτυωμένα (network)**
 - Τα δικτυωμένα πολυμερή αποτελούνται από μονομερή που έχουν τρεις ενεργούς ομοιοπολικούς δεσμούς και σχηματίζουν τρισδιάστατα δίκτυα. (Σχήμα 5 (δ))



Σχήμα 5. Σχηματική αναπαράσταση μοριακής δομής γραμμικών(α), διακλαδισμένων(β), διασταυρωμένων(γ) και δικτυωμένων (δ) πολυμερικών αλυσίδων.

Ξεφεύγοντας από το αυστηρά μοριακό επίπεδο και περνώντας σε μεγαλύτερη κλίμακα, εισάγεται η έννοια της αυτοοργάνωσης σε μακροσκοπικό επίπεδο. Σε μερικά πολυμερή παρατηρείται επιστίβαξη μοριακών αλυσίδων με τρόπο που να σχηματίζεται οργανωμένη διάταξη ατόμων. Αυτή ονομάζεται **κρυσταλλικότητα** και ανάλογα με τον βαθμό στον οποίο παρατηρείται έχουμε κρυσταλλικά, ημικρυσταλλικά και άμορφα υλικά (σειρά με φθίνων βαθμό κρυσταλλικότητας). Κάθε απουσία τάξης ή ευθυγράμμισης των αλυσίδων θα έχει σαν αποτέλεσμα την ύπαρξη άμορφης φάσης, πράγμα σύνηθες εφόσον στρέψεις, εκκεντρότητες και περιελίξεις των μακρομορίων δεν επιτρέπουν την αυστηρή διευθέτηση στο χώρο κάθε τμήματος κάθε αλυσίδας. Για το λόγο αυτό όσο πιο σύνθετη είναι μία δομή, τόσο λιγότερο ευνοείται η κρυστάλλωση.



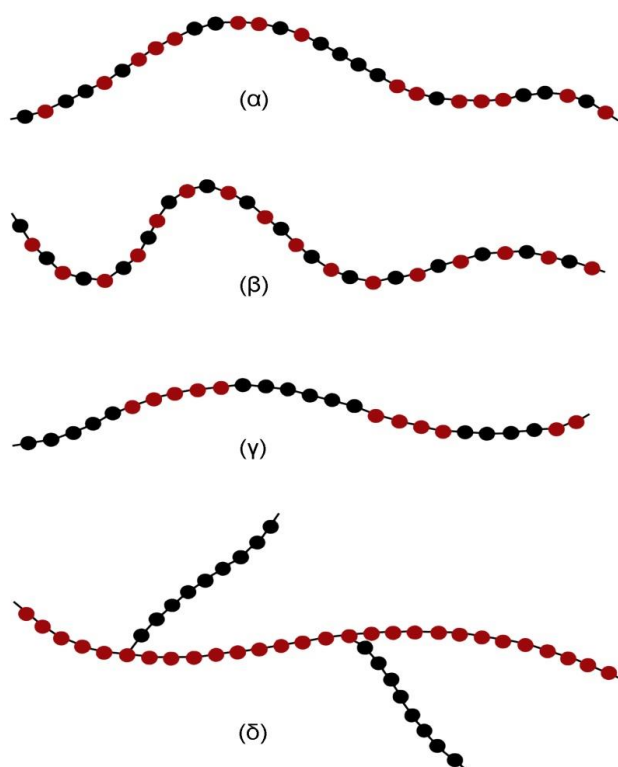
Σχήμα 6. Κρυσταλλική, ημικρυσταλλική και άμορφη φάση πολυμερών.

Ανάλογα με τη θερμομηχανική συμπεριφορά τους, η οποία θα αναλυθεί παρακάτω, τα πολυμερή διακρίνονται σε θερμοπλαστικά, θερμοσκληρυνόμενα και ελαστομερή :

- **Θερμοπλαστικά:** Οι ασθενείς δεσμοί μεταξύ των μορίων τους επιτρέπουν τήξη με θέρμανση, στερεοποίηση με ψύξη και επανάτηξη επαναληπτικά. Είναι γραμμικά ή διακλαδισμένα (PS, PE, PVC κλπ).
- **Θερμοσκληρυνόμενα:** Στη ρευστή κατάσταση παρουσιάζονται σαν μόρια μακρών διασταυρωμένων αλυσίδων. Σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται στην υαλώδη φάση. Πάνω από μια κρίσιμη θερμοκρασία, οι πολυμερικές αλυσίδες σχηματίζουν ένα τρισδιάστατο πλέγμα, μόνιμα σκληρό, χωρίς δυνατότητα περαιτέρω μορφοποίησης από εκ νέου θερμική μεταβολή (π.χ. η φαινολική φορμαλδεΰδη, τα εποξειδία, οι περισσότερες πολυουρεθάνες κλπ).
- **Ελαστομερή:** Αποτελούνται από διασταυρωμένες δομές δικτύου με χαμηλή θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Σε θερμοκρασία δωματίου βρίσκονται σε ελαστική φάση με δυνατότητες μεγάλης παραμόρφωσης και πλήρους επανάκαμψης, λόγω του μεγάλου βαθμού ευελιξίας των αλυσίδων (πχ φυσικό καουτσούκ).

Αναφερθήκαμε μέχρι στιγμής στη δομή και τις ιδιότητες **ομοπολυμερών** (homopolymers), δηλαδή υλικών που αποτελούνται από ένα μόνο είδος επαναλαμβανόμενων μονάδων (mers). Όταν στο υλικό συμμετέχουν δύο ή περισσότερα είδη μονομερών, τότε αυτό λέγεται **συμπολυμερές** (copolymer). Ως προς τη σύνθεση τους, τα συμπολυμερή μπορεί να είναι:

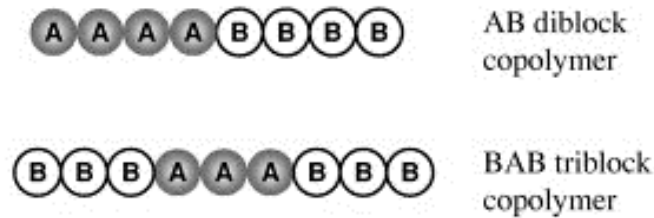
- **Τυχαία ή στατιστικά** (statistical/random copolymers), με τυχαία κατανομή των μονομερών κατά μήκος της αλυσίδας.
- **Εναλλασσόμενα** (alternating copolymers), με εναλλαγή δύο μονομερών με απόλυτη κανονικότητα.
- **Συσταδικά ή αδρομερή** (block copolymers), δηλαδή γραμμικά μακρομόρια αποτελούμενα από εναλλασσόμενες συστάδες (blocks) ομοπολυμερών.
- **Ενοφθαλμισμένα** (graft copolymers), όπου κατά μήκος ενός ομοπολυμερούς «ενοφθαλμίζονται» ως διακλαδώσεις μακρομόρια άλλου ομοπολυμερούς.



Σχήμα 7. Σχηματική αναπαράσταση συμπολυμερών (α) τυχαίας, (β) εναλλασσόμενης, (γ) συσταδικής και (δ) ενοφθαλμισμένης δομής. Τα διαφορετικά ήδη μονομερών ομάδων διακρίνονται απ'την εναλλαγή χρωμάτων.^[2]

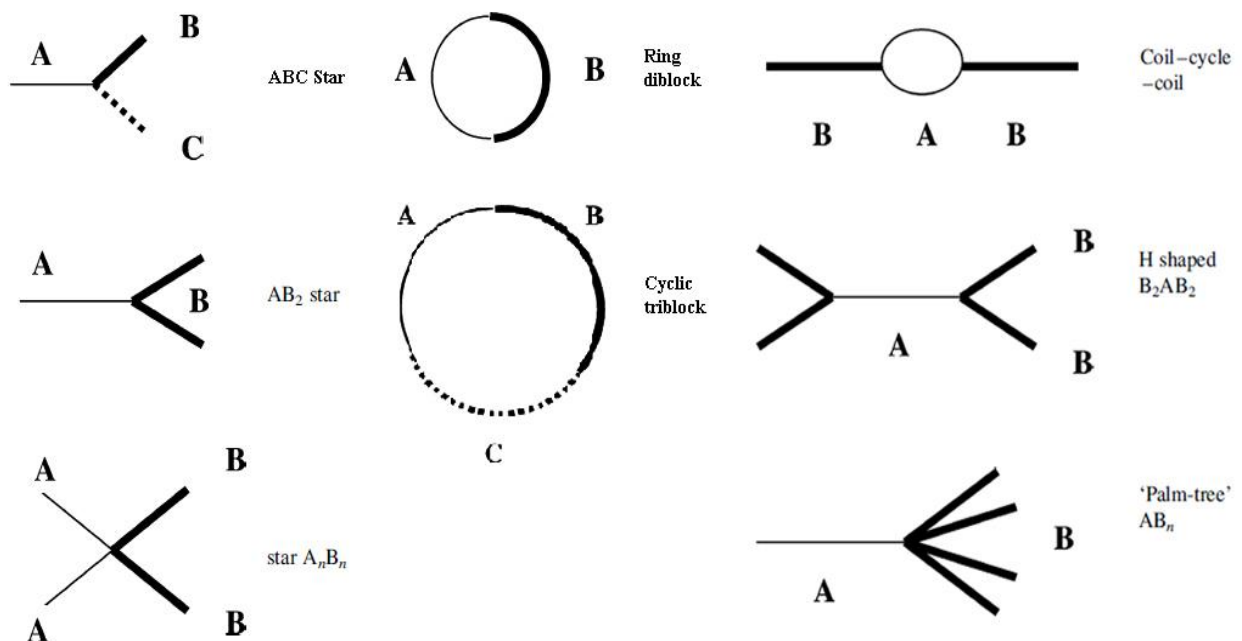
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα συσταδικά ή κατά συστάδες πολυμερή (**block copolymers**), στα οποία ομοειδείς δομικές μονάδες συντάσσουν μεγάλα ομογενή τμήματα (blocks) που εναλλάσσονται κατά μήκος της αλυσίδας. Πρόκειται για μια διάταξη ασύμβατων blocks, αποτελούμενων από διαφορετικά μονομερή, και είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με ομοιοπολικούς δεσμούς. Υπό άλλες συνθήκες αν

προσπαθούσε κανείς να αναμίξει δύο ασύμβατα υλικά, όπως το πολύ-στυρένιο με το πολυισοπρένιο, το αποτέλεσμα θα ήταν ένας μικρής σημασίας διαχωρισμός, όπως συμβαίνει με το νερό και το λάδι. Σε ένα συσταδικό συμπολυμερές όμως, αυτές οι ασύμβατες φάσεις είναι άρρηκτα συνδεδεμένες μεταξύ τους, επομένως η βέλτιστη επιλογή για αυτές είναι να αυτοοργανωθούν επιμέρους σε μικροσκοπικό επίπεδο. Ανάλογα με το πλήθος των διαφορετικών συστάδων έχουμε diblock, triblock, κ.ο.κ. υλικά.



Σχήμα 8. Σχηματική αναπαράσταση μιας αλυσίδας δισυσταδικού (AB) και μιας αλυσίδας τρισυσταδικού (BAB) συμπολυμερούς.

Η ανάπτυξη τεχνολογιών ελεγχόμενης παραγωγής πολυμερικών υλικών, δίνει τη δυνατότητα παρασκευής πολύ συγκεκριμένων προσχεδιασμένων δομών με μεγάλη πολυπλοκότητα και επιλεγμένα χαρακτηριστικά. Ξεφεύγουμε πλέον από δομές απλών αλυσίδων και έχουμε δομές συμπολυμερών αστέρα (star-block), δακτυλίου (ring), ελικοειδούς-δακτυλίου-ελικοειδούς (coil-cycle-coil), H-shaped και palm-tree.



Σχήμα 9. Συσταδικά συμπολυμερή με σύνθετη αρχιτεκτονική.^[3]

1.3. ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΠΟΛΥΜΕΡΕΣ

Το νερό είναι μια χημική ένωση, η οποία αποτελείται από ένα πολύ μικρό σε όγκο και μάζα μόριο. Οι ασυνήθιστες ιδιότητες του νερού μπορούν να αποδοθούν στο σχηματισμό εκτεταμένων δικτύων δεσμών υδρογόνου, οι οποίοι σπάνε και ξανασχηματίζονται συνεχώς.

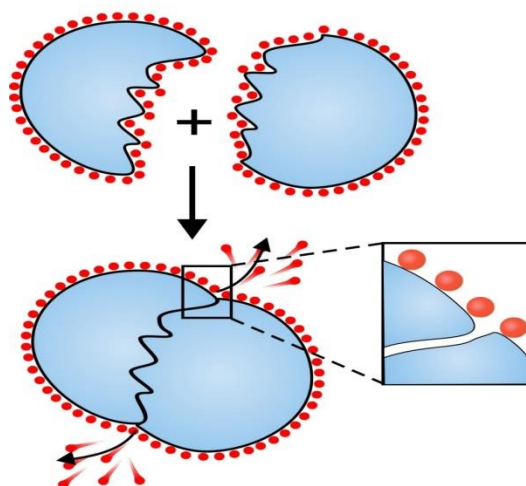
Η ανάμειξη πολυμερών με νερό και η μελέτη των διαλυμάτων είναι ένα πολύ βασικό βήμα για να μπορεί να φτάσει κανείς στη πρακτική εφαρμογή τους. Ειδικά για την απελευθέρωση φαρμακευτικών ουσιών στο σώμα, το νερό είναι απαραίτητος συνεργάτης. Λόγο του μικρού μεγέθους των μορίων νερού, είναι εύκολη η διέλευση τους στον χώρο του πολυμερούς και στις κοιλότητες του. Η διάχυση του νερού επηρεάζεται από παράγοντες όπως: τη μικροδομή του πολυμερούς, τη πολικότητα των τμημάτων του, τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, τη κρυσταλλικότητα, τη πυκνότητα πακεταρίσματος των αλυσίδων, την ευκαμψία των αλυσίδων, το μοριακό βάρος, το βαθμό διακλάδωσης, και τη πυκνότητα σταυροδεσμών.

Οι θέσεις δέσμωσης νερού είναι οι πολικές ομάδες του πολυμερούς. Έτσι, είναι προφανές ότι όσο περισσότερες πολικές ομάδες έχει ένα πολυμερές, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του να απορρόφα νερό. Η υδάτωση όμως του πολυμερούς δεν είναι τόσο απλό ζήτημα. Συγκεκριμένα υπάρχουν δύο τρόποι υδάτωσης:

- Η **υδρόφιλη υδάτωση**, όπου τα μόρια του νερού σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου με κάποια πολική ομάδα του πολυμερούς.
- Η **υδρόφοβη υδάτωση**, όπου δεν υπάρχει διαθέσιμη πολική ομάδα για το μόρια νερού (ή θα έχουν καταληφθεί όλες από άλλα μόρια νερού) , και αυτά καταλήγουν να κάνουν δεσμούς μεταξύ τους.^[4]

Στην πραγματικότητα τα υδρόφοβα μέρη της πολυμερικής αλυσίδας δημιουργούν ένα στρώμα υδάτωσης . Αυτή η ανακατανομή δεν συμφέρει όσον αφορά την εντροπία του συστήματος, με αποτέλεσμα τα υδρόφοβα άκρα να πρέπει να δημιουργήσουν δεσμούς έτσι ώστε να μειωθούν οι απώλειες. Η ιδιότητα αυτή των υδροφοβικών μορίων στο νερό ονομάζεται **υδροφοβικό φαινόμενο (hydrophobic effect)**^[5] και έχει ως αποτέλεσμα την υδροφοβική αλληλεπίδραση, δηλαδή την αλληλεπίδραση ανάμεσα των υδροφοβικών μορίων και του νερού. Αυτή η αλληλεπίδραση μπορεί κατά κάποιο τρόπο να θεωρηθεί ελκτική.

Hydrophobic effect



Two hydrophobic surfaces come together to exclude water

Σχήμα 10. Σχηματική αναπαράσταση του υδροφοβικού φαινομένου.

Οι αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται, μεταβάλλουν την κινητικότητα του συστήματος. Γενικά, η κινητικότητα των μορίων νερού κυμαίνεται μεταξύ δύο οριακών καταστάσεων, αυτής των δέσμιων μορίων που συγκρατούνται ισχυρά από το πολυμερές, και αυτής των ελεύθερων μορίων, τα οποία δεν επηρεάζονται από το περιβάλλον του πολυμερούς και έχουν μεγαλύτερη κινητικότητα.^[6]

Οι θερμοδυναμικές ιδιότητες του νερού ανάμεσα σε αυτές τις καταστάσεις διαφοροποιούνται. Οι Higuchi et al.^[7] πρότειναν ότι το νερό που προσροφάται από ένα πολυμερές μπορεί να βρίσκεται σε τρεις φάσεις:

1. Μη κρυσταλλωμένο δεσμευμένο νερό (non- freezable bound water)
2. Κρυσταλλωμένο δεσμευμένο νερό (freezable bound water)
3. Ελεύθερο νερό (free water)

Το μη κρυσταλλωμένο δεσμευμένο νερό που προσροφάται από τα πολυμερή, δεν κρυσταλλώνεται ακόμα κι αν το υλικό ψυχθεί στους $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Το κρυσταλλωμένο δεσμευμένο νερό κρυσταλλώνεται σε θερμοκρασία χαμηλότερη των $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ το ελεύθερο νερό κρυσταλλώνεται ακριβώς στους $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Η συμπεριφορά αυτή του νερού μπορεί να αποδοθεί στην επίδραση της τριχοειδούς συμπύκνωσης, της συγκράτησης συσσωματωμάτων νερού από τις πολυμερικές αλυσίδες, ή τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις των μορίων του νερού με τις πολικές ομάδες του υδρόφιλου πολυμερούς, είτε μέσω άλλων μορίων νερού.^[7]

Το νερό που εισάγεται μέσα σε ένα πολυμερές δρα ως πλαστικοποιητής, δηλαδή ως ένα μέσο το οποίο αυξάνει την ευλυγισία των μακρομορίων καθιστώντας τα περισσότερο εύπλαστα. Οι μακροσκοπικές αυτές μεταβολές οφείλονται στο γεγονός ότι ένας πλαστικοποιητής μπορεί να μειώσει τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, την κρυσταλλικότητα ή τη θερμοκρασία τήξης.^[6]

Το φαινόμενο της πλαστικοποίησης λόγω υδάτωσης μπορεί να εξηγηθεί στηριζόμενοι στις αλληλεπιδράσεις που δημιουργούνται με την εισαγωγή νερού. Η ικανότητα του νερού να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με συγκεκριμένες ομάδες του πολυμερούς συνεπάγεται με την απομάκρυνση των αλυσίδων καθώς οι προϋπάρχοντες φυσικοί δεσμοί διασπώνται, αυξάνοντας έτσι την ευκινησία των μακρομορίων. Παράλληλα, τα μόρια του νερού έχουν μικρότερο μοριακό βάρος από το πολυμερές, μειώνοντας έτσι το μέσο μοριακό βάρος του συστήματος και αυξάνοντας τον ελεύθερο όγκο, διευκολύνοντας τις κινήσεις των αλυσίδων στο χώρο.^[8]

1.4. ΘΕΡΜΙΚΕΣ ΜΕΤΑΒΑΣΕΙΣ

Ένα πολυμερές μπορεί να είναι τελείως άμορφο και θα παρουσιάζει μόνο υαλώδης μετάβαση, μπορεί να είναι κρυσταλλικό και έτσι θα παρουσιάζει μόνο κρυστάλλωση και τήξη, ή να είναι ημικρυσταλλικό όπου θα παρουσιάζει τόσο υαλώδη μετάβαση όσο κρυστάλλωση και τήξη.

Οι θερμικές μεταπτώσεις είναι κυρίως δύο, η τήξη και η υαλώδης μετάβαση. Κατά τη τήξη λιώνουν οι κρύσταλλοι που δημιουργήθηκαν κατά τη κρυστάλλωση. Στη περίπτωση που το πολυμερές είναι άμορφο δε θα παρατηρηθεί αυτό το φαινόμενο. Αν όμως το άμορφο πολυμερές βρίσκεται σε υδατινό διάλυμα, τότε η κρυστάλλωση και η τήξη που παρατηρούνται είναι του διαλύματος.

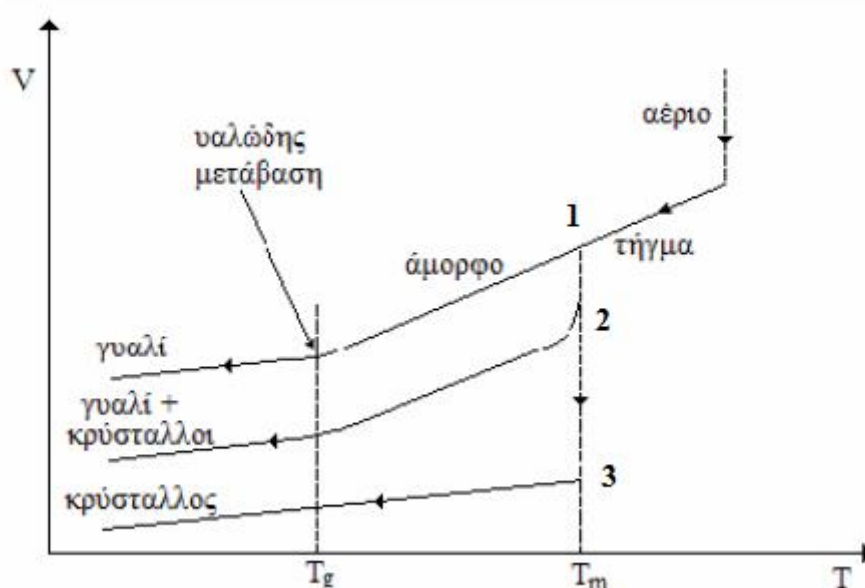
1.4.1. ΥΑΛΩΔΗΣ ΜΕΤΑΒΑΣΗ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

Κατά τη θερμική μελέτη υλικών που περιέχουν άμορφες φάσεις (άμορφα/υαλώδη, και ημικρυσταλλικά υλικά) παρατηρείται μια χαρακτηριστική θερμοδυναμική συμπεριφορά που καλείται **υαλώδης μετάβαση** ή **υαλώδης μετάπτωση**. Λαμβάνει χώρα κατά τη θέρμανση του υλικού, καθώς αυτό ξεκινά όντας άκαμπτο και εύθρυπτο (υαλώδης φάση) και καταλήγει ελαστόμορφο (άμορφη φάση), αλλά και αντίστροφα κατά την ψύξη, όπου οι εύκαμπτες άμορφες περιοχές μεταπίπτουν σε υαλώδεις.

Η θερμοκρασία στην οποία το πολυμερές υφίσταται τη μετάβαση αυτή ονομάζεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης, T_g . Γίνεται αντιληπτή γιατί γύρω από αυτή μερικές ιδιότητες του υλικού υφίστανται απότομη αλλαγή (ιξώδες, θερμοχωρητικότητα, συντελεστής θερμικής διαστολής), ενώ άλλες ιδιότητες αλλάζουν βαθμιαία (όγκος, ενθαλπία, εντροπία). Ακριβώς για τη συγκεκριμένη ασυνέχεια και συνέχεια αντίστοιχα στα χαρακτηριστικά μεγέθη των ιδιοτήτων η υαλώδης μετάβαση έχει χαρακτηριστικά θερμοδυναμικής αλλαγής φάσης δεύτερης τάξης. Η θεώρηση αυτή δε δικαιολογείται απόλυτα, διότι η T_g μετατοπίζεται ανάλογα με το ρυθμό ψύξης, πράγμα που προδίδει κινητικής φύσης φαινόμενο^[5]. Επίσης η παρατήρηση μιας ευρύτερης περιοχής γύρω από την T_g στην οποία συμβαίνουν οι

μεταβολές και όχι μιας συγκεκριμένης απόλυτης θερμοκρασίας, συνηγορεί στον χαρακτηρισμό της ως διάχυτη (diffuse) αλλαγή φάσης δεύτερης τάξης.^[9]

Τη συμπεριφορά αυτή εξηγεί η ίδια η πολύπλοκη δομή των υλικών (πολυμερικές αλυσίδες, δίκτυα κλπ). Τα υλικά αυτά παρουσιάζουν μεγάλη αντίσταση στη ροή (μεγάλο ιξώδες) στην υγρή φάση. Αν ψυχθούν απότομα σε μια θερμοκρασία, όπου αναμένεται να είναι ενεργειακά πιο σταθερά ως κρύσταλλοι, η μοριακή κίνηση δε μπορεί να ακολουθήσει την απότομη αλλαγή της θερμοκρασίας και δεν υπάρχει κρυσταλλική διαμόρφωση. Γίνεται αντιληπτό πώς ο ρυθμός ψύξης/θέρμανσης παίζει καθοριστικό ρόλο: όσο μικρότερος ρυθμός αλλαγής θερμοκρασίας, τόσο υψηλότερη T_g . Αυτό είναι απόλυτα λογικό καθώς η υαλώδης μετάβαση δεν είναι κατάσταση ισορροπίας, οπότε και οι ιδιότητες θα εμφανίζουν μια εξάρτηση από το χρόνο.



Σχήμα 11. Διάγραμμα ειδικού όγκου συναρτήσει θερμοκρασίας για την περίπτωση άμορφου, ημικρυσταλλικού, και κρυσταλλικού δείγματος.

Η υαλώδης μετάβαση γίνεται αντιληπτή παρατηρώντας τον ειδικό όγκο του υλικού συναρτήσει της θερμοκρασίας (Σχήμα 11). Ξεκινώντας από υψηλές θερμοκρασίες όπου υπάρχει τήγμα, κατά την ψύξη σε πρώτο στάδιο συναντάται τη θερμοκρασία τήξης (T_m). Η καμπύλη 3 που αντιπροσωπεύει τον ειδικό όγκο κρυσταλλικού υλικού, κάνει μια απότομη κατακόρυφη πτώση, χωρίς να αλλάζει ξανά κλίση και το υλικό κρυσταλλώνεται. Η καμπύλη 1, του άμορφου υλικού, δεν παρουσιάζει απότομη αλλαγή στον όγκο, ούτε T_m , μέχρι την T_g , όπου αλλάζει κλίση καθώς περνά από την ελαστική άμορφη στην υαλώδη άμορφη φάση. Το σημείο τομής των δύο καμπυλών ορίζει την θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Τέλος, η καμπύλη 2 αντιστοιχεί σε ημικρυσταλλικό υλικό, το οποίο εμφανίζει τόσο T_m , όσο και T_g . Μεταξύ των δύο αυτών θερμοκρασιών συνυπάρχουν κρυσταλλικές και εύκαμπτες άμορφες περιοχές, ενώ σε θερμοκρασίες μικρότερες της T_g συνυπάρχουν κρυσταλλικές και υαλώδεις

άμορφες. Μιλώντας με «πολυμερικούς όρους», για $T > T_g$ μερικά τμήματα της πολυμερικής αλυσίδας κινούνται με μια συνεργατική μοριακή κίνηση κι έτσι επιτυγχάνεται αναδιαμόρφωση της αλυσίδας. Ψύχοντας χαμηλότερα της T_g , η κίνηση αυτών των τμημάτων σταματά, «παγώνουν», και παραμένει μια μικρής κλίμακας μοριακή κίνηση μικρών ομάδων ατόμων.

Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας υαλώδους μετάβασης είναι σημαντικός στις διάφορες εφαρμογές για την επιλογή κατάλληλου υλικού. Τιμές της T_g μεγαλύτερες της θερμοκρασίας δωματίου ορίζουν τα άκαμπτα, δομημένα πολυμερή, ενώ υλικά με η T_g μικρότερες από τη θερμοκρασία δωματίου είναι εύκαμπτα. Η καθιερωμένη τεχνική που χρησιμοποιείται στον εντοπισμό της T_g είναι η Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC), η οποία μετρά τη ροή θερμότητας σε ένα δείγμα υπό μια προγραμματισμένη γραμμική θερμοκρασιακή μεταβολή.

Η υαλώδης μετάβαση των πολυμερών είναι από τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά τους. Η μετάβαση αυτή συμβαίνει λόγω περιορισμού κίνησης τμημάτων μοριακών αλυσίδων όταν μειώνεται η θερμοκρασία. Η θερμική ενέργεια που απαιτείται για να μεταβληθεί η διαμόρφωση των μοριακών αλυσίδων θα καθορίσει πότε και σε ποιά θερμοκρασία θα παρουσιαστεί η υαλώδης μετάβαση. Πάνω από την T_g το πολυμερές έχει αποκτήσει αρκετή ενέργεια για να συμβούν τέτοιου είδους μεταβολές. Η συμπεριφορά του υλικού αλλάζει από άκαμπτη και εύθραυστη σε σκληρή και ελαστική. Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την υαλώδη μετάπτωση, από αρχιτεκτονικής άποψης είναι :

- **Το μήκος μοριακής αλυσίδας** : στο τέλος της κάθε αλυσίδας υπάρχει ελεύθερος όγκος, δηλαδή ένα μέρος του χώρου που κυριολεκτικά είναι ελεύθερος. Άρα ένα πολυμερές με μοριακές αλυσίδες μικρού μήκους θα έχει περισσότερο ελεύθερο όγκο. Η θερμική ενέργεια που απαιτείται σε αυτή τη περίπτωση για να μεταβληθεί η μορφολογία της αλυσίδας είναι λιγότερη σε σχέση με μια μακρότερη αλυσίδα. Και αυτό γιατί έχει μικρότερη ποσότητα πολυμερούς στην οποία πρέπει να δοθεί θερμική ενέργεια, και άρα χαμηλότερη T_g .
- **Η ευκαμψία αλυσίδας** : πολυμερή με εύκαμπτο σκελετό έχουν χαμηλότερη T_g , γιατί με μικρότερη ποσότητα θερμικής ενέργειας προκαλούνται μορφολογικές αλλαγές στην αλυσίδα.
- **Οι πλευρικές ομάδες** : μεγαλύτερες πλάγιες ομάδες καθυστερούν και δυσκολεύουν την κίνηση της μοριακής αλυσίδας. Απαιτείται μεγαλύτερη ποσότητα θερμικής ενέργειας και άρα η T_g παίρνει μεγαλύτερη τιμή.
- **Οι διακλαδώσεις** : για τον ίδιο λόγο που αυξάνεται η T_g στην περίπτωση των πολλών πλάγιων ομάδων αυξάνεται και όταν από την κεντρική μοριακή αλυσίδα δημιουργούνται πολλές διακλαδώσεις.
- **Σταυροδεσμοί (Cross-linking)**: η ένωση κεντρικών μοριακών αλυσίδων μέσω δεσμών θα οδηγήσει επίσης σε αύξηση της T_g .

1.4.2. ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

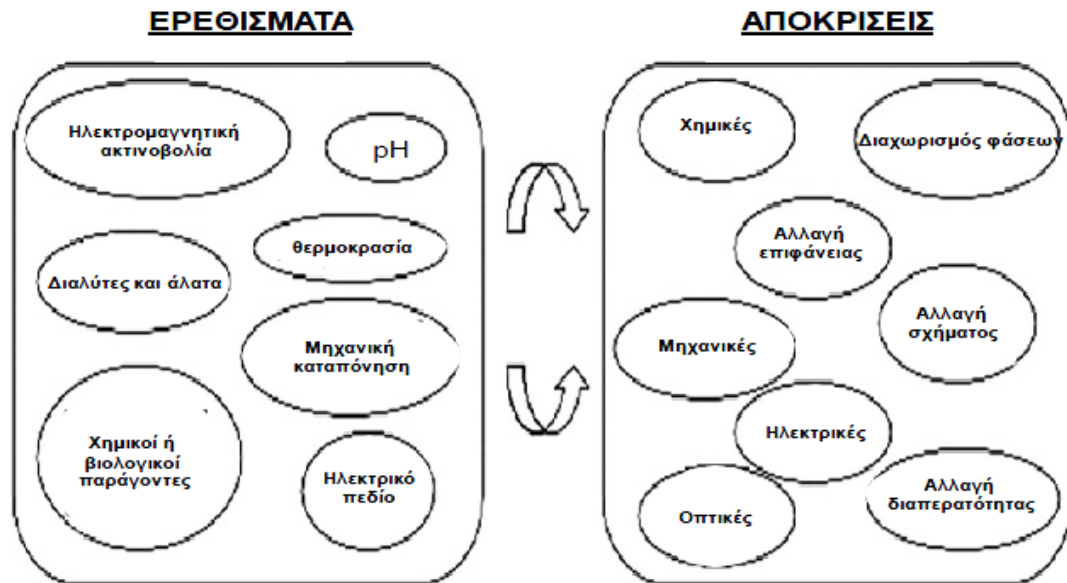
Οι Ping et al.^[27] μελέτησαν τη δομή μορίων νερού σε διάφορες πολυμερικές υδρόφιλες αλυσίδες με Διαφορική Θερμιδομετρία Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC), και είδαν ότι κατά την ανάμειξη του νερού αρχικά τα μόρια δεσμεύονται στην υδρόφιλη ομάδα και σχηματίζουν το μη κρυσταλλωμένο δεσμευμένο νερό (non-freezable water). Πάνω από συγκεκριμένο κατώφλι ποσότητας νερού το απορροφημένο νερό κρυσταλλώνεται, με θερμοκρασία τήξης όμως χαμηλότερη των 0 °C. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι οι κρύσταλλοι δεν είναι καλής ποιότητας, αφού δεν απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες για να σχηματιστούν. Σε ακόμη υψηλότερα ποσοστά νερού, το νερό οργανώνεται ακόμα περισσότερο (bulk-like water) και κρυσταλλώνεται στους 0 °C. Σε πολύ υψηλά ποσοστά νερού οι δύο προηγούμενες μορφές νερού ενώνονται^[5]. Οι Higuchi *et al.* έχουν κατηγοριοποιήσει το νερό σε μη κρυσταλλωμένο δεσμευμένο νερό, κρυσταλλωμένο δεσμευμένο νερό, και ελεύθερο, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως.

1.5. ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ (Stimuli-Responsive Polymers)

Μια ιδιαίτερη κατηγορία πολυμερών είναι τα ανταποκρινόμενα πολυμερή που επιδεικνύουν μεγάλες, αντιστρεπτές αλλαγές στη διαμόρφωσή τους ως απόκριση σε εξωτερικά ερεθίσματα.^[10]

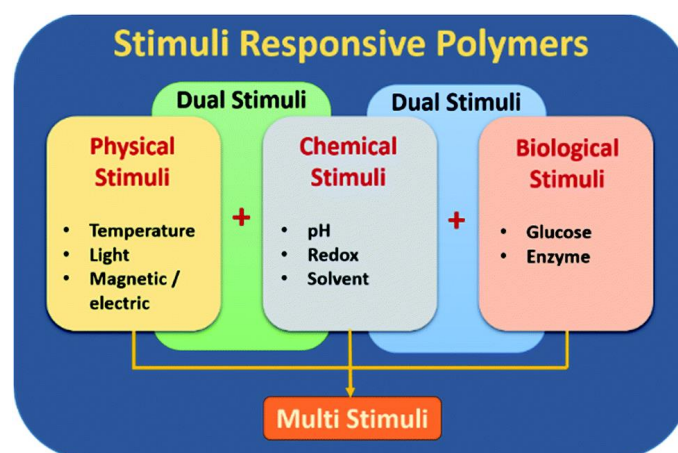
Η δυνατότητα διέγερσης ενός πολυμερούς με εξωτερικούς παράγοντες είναι πολύ χρήσιμο εργαλείο, δίνοντας την ευκαιρία μέσω της μεταβολής της θερμοκρασίας, του ηλεκτρικού και μαγνητικού πεδίου, με έκθεση στην ακτινοβολία, ή με εφαρμογή μηχανικής τάσης, να αποκτήσουν συγκεκριμένες επιθυμητές ιδιότητες.^[11]

Σαν ερεθίσματα μπορεί να είναι φυσικά, όπως αυτά που αναφέρθηκαν παραπάνω, τα οποία μεταβάλουν τη δυναμική της αλυσίδας. Μπορούν να είναι όμως και χημικά (διαλύτης, pH), τα οποία μεταβάλουν μοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ πολυμερών ή μεταξύ πολυμερών και διαλυτών (Σχήμα 12).



Σχήμα 12. Πιθανά ερεθίσματα και τυπικές αποκρίσεις ανταποκρινόμενων πολυμερών.

Τα αποκρίσιμα πολυμερή μιμούνται τα βιολογικά συστήματα με έναν πρωτογενή τρόπο. Αυτό μπορεί να σημαίνει αλλαγή στη διαμόρφωση, στη διαλυτότητα ή τη διαφοροποίηση της ισορροπίας υδροφιλικότητας - υδροφοβικότητας που τελικά μπορεί π.χ να οδηγήσει στην αποδέσμευση ενός βιοδραστικού μορίου, δηλαδή ενός φαρμάκου. Μπορεί, επίσης να περιλαμβάνει συνδυασμό περισσότερων της μιας απόκρισης την ίδια στιγμή. Πρόσφατα, βιοχημικά ερεθίσματα έχουν θεωρηθεί ως μία ξεχωριστή κατηγορία, η οποία σχετίζεται με απόκριση σε αντιγόνα, ένζυμα, υποκαταστάτες και βιοχημικούς παράγοντες^[12] (Σχήμα 13). Για να μπορέσουν να χρησιμοποιηθούν σε ιατρικές εφαρμογές τα αποκρίσιμα πολυμερή πρέπει να εμφανίζουν τις ιδιότητες απόκρισής τους μέσα στο εύρος των βιολογικών συνθηκών.



Σχήμα 13. Κατάταξη ερεθισμάτων των ανταποκρινόμενων πολυμερών.

Τα ανταποκρινόμενων σε ερεθίσματα πολυμερή παρασκευάζονται με διάφορες μορφές, όπως:

- Υδρογέλες (crosslinked hydrogels)
- Διαπλεκόμενα πολυμερικά δίκτυα (interpenetrating networks)
- Μυκίλλια (micelles)
- Μυκίλλια πλέγματος (crosslinked micelles)
- Πολυμεροσώματα (Polymersomes)
- Films
- Σωματίδια (particles)

1.5.1. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΑΠΟΚΡΙΣΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Οι εφαρμογές των έξυπνων πολυμερών παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον στην ελεγχόμενη απελευθέρωση φαρμάκων, γονιδιακή μεταφορά, μηχανική ιστών και σε αισθητήρες^[13]. Οι μορφές τους στις εφαρμογές είναι συνήθως ως επιφάνειες ή gel. Ένας πολλά υποσχόμενος κλάδος εφαρμογών είναι η βιοιατρική, όπου μερικές από τις πιο ενδιαφέρουσες εφαρμογές είναι :

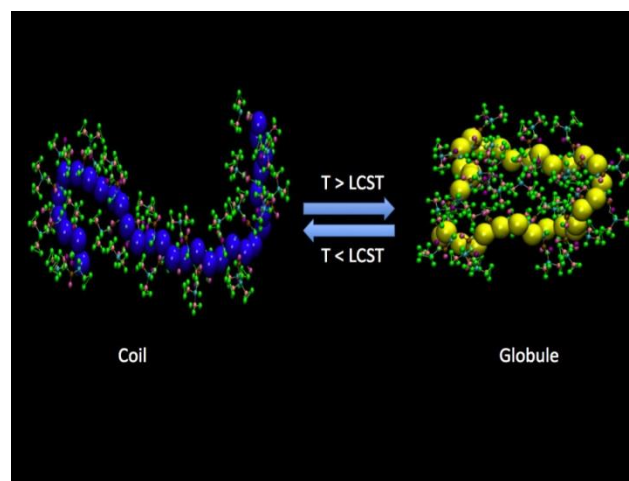
- **Απελευθέρωση φαρμάκων (drug release).** Εδώ σκοπός είναι η στοχευόμενη απελευθέρωση φαρμάκων στο ανθρώπινο σώμα, δηλαδή σε συγκεκριμένη περιοχή υπό συγκεκριμένες συνθήκες. Τα πολυμερή που λειτουργούν ως φορείς, πρέπει να είναι βιοσυμβατά (biocompatible) και απαραίτητως μη-τοξικά. Το κύριο πλεονέκτημα των stimuli-responsive πολυμερών έναντι παραδοσιακών φορέων φαρμάκων είναι ότι μόνο υπό συγκεκριμένο ερέθισμα απελευθερώνουν την ουσία που κουβαλάνε, η συγκέντρωση της οποίας είναι επίσης ελεγχόμενη. Αν αντί για νερό έχουν αντικατασταθεί φαρμακευτικές ουσίες, κατά τη μετάβαση του πολυμερούς, στην LCST, θα επέρχεται διαχωρισμός φάσης με απελευθέρωση της ουσίας.
- **Γονιδιακή μεταφορά (gene delivery).** Στη γονιδιακή θεραπεία σκοπός είναι η διόρθωση, αντικατάσταση ή ρύθμιση ελαττωματικών γονιδίων. Το DNA όμως είναι υδρόφιλο και αρνητικά φορτισμένο, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να περάσει την επίσης αρνητικά φορτισμένη αλλά υδρόφοβη μεμβράνη του κυττάρου. Οι μεταφορείς γονιδίων λοιπόν διαλέγονται με τέτοιο τρόπο ώστε να μπορούν να εισχωρήσουν στο εσωτερικό του κυττάρου "κουβαλώντας" το επιθυμητό DNA. Οι ιοί είναι επίσης φορείς DNA αλλά φέρουν αρνητικές επιπτώσεις, όπως αντίδραση του ανοσοποιητικού συστήματος. Τα θετικά των πολυμερών έναντι των ιών για γονιδιακή θεραπεία είναι σημαντικά, όπως το ότι είναι πιο ασφαλή, φθηνά και με εύκολα ρυθμιζόμενες ιδιότητες.
- **Μηχανική ιστών (Tissue engineering).** Σκοπός στη μηχανική ιστών είναι η διόρθωση ή βελτίωση της φυσιολογικής λειτουργίας ιστών. Ο βασικός στόχος είναι η δημιουργία επιφανειών όπου θα μπορούν να εισχωρήσουν κύτταρα και να πολλαπλασιαστούν. Η χρήση συνθετικών πολυμερών έχει βρει ευρεία χρήση στη διαμόρφωση της επιφάνειας, γιατί δεν διασπώνται από ένζυμα και ρυθμίζονται εύκολα οι μηχανικές/χημικές ιδιότητες τους. Στην περίπτωση των πολυμερών αποκρινόμενα σε εξωτερικό ερέθισμα, έχει βρεθεί ότι απόκριση υπάρχει και όταν αυτά καλύπτουν μια επιφάνεια. Οι εφαρμογές αυτών των πολυμερών είναι δύο, ως υποστρώματα για την "φιλοξενία" κυττάρων, και η

χρήση τους ως ενέσιμα gel (injectable gels) . Η δεύτερη εφαρμογή αξιοποιείται in situ, όπου με το ενέσιμο gel μπορούν και εισχωρούν κύτταρα ή αυξητικοί παράγοντες σε σημεία του ιστού όπου έχει επέλθει ζημιά.^[14]

1.6. ΘΕΡΜΟ-ΑΝΤΑΠΟΚΡΙΝΟΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ (Thermoresponsive polymers)

Τα πολυμερή που ανταποκρίνονται σε μεταβολές της θερμοκρασίας, αλλάζοντας τις φυσικές τους ιδιότητες, ονομάζονται **θερμο-ανταποκρινόμενα** (thermoresponsive). Σε μια χαρακτηριστική για κάθε υλικό θερμοκρασία υφίστανται γρήγορες και αντιστρεπτές μεταβολές της μικροδομής, αλλαγές οι οποίες είναι εμφανείς και σε μακροσκοπικό επίπεδο ως μεταβολή όγκου ή διαύγειας.

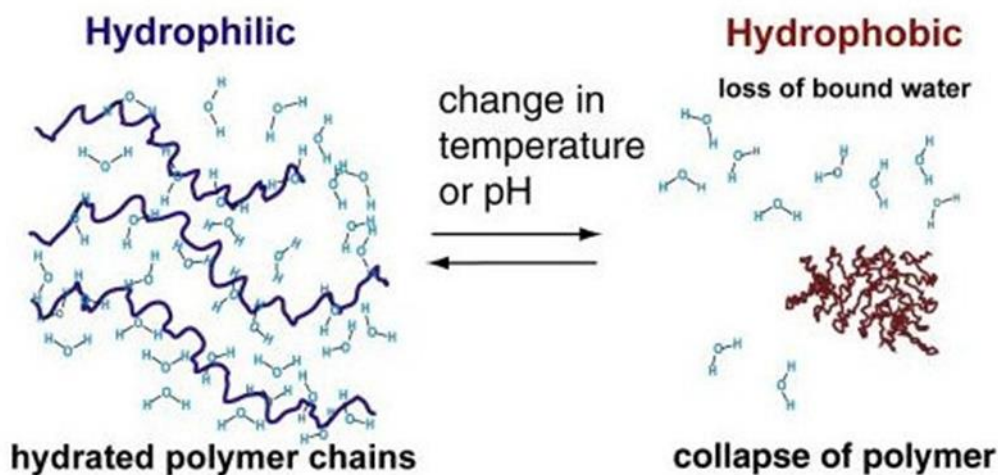
Η μετάβαση φάσης όγκου, που συνοδεύεται από αλλαγή στην κατάσταση υδάτωσης, οφείλεται στη δημιουργία δεσμών υδρογόνου μεταξύ των μορίων του πολυμερούς. Αυτή η κατάσταση προτιμάται έναντι της διαλυτοποίησης του πολυμερούς στο νερό. Σαν αποτέλεσμα παρατηρείται η μετάβαση **coil-to-globule transition** (σχήμα 14), δηλαδή η γρήγορη και αντιστρεπτή μετάβαση από διογκωμένη κατάσταση σε κατάσταση όπου η αλυσίδα έχει πλέον καταρρεύσει (collapsed).



Σχήμα 14. Ατομική προσομοίωση που διασαφηνίζει τις διαμορφωτικές μεταβολές σπειρώματος προς σφαιρίδια σε θερμοευαίσθητα πολυμερή.

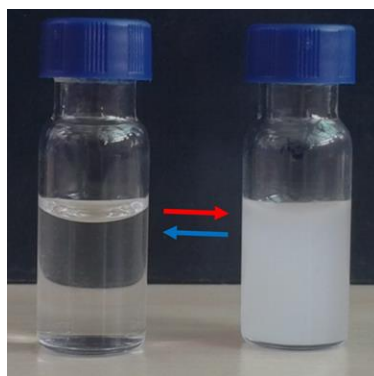
Στο σημείο αυτό πρέπει να γίνει σαφές ότι για να επιτευχθεί μια τέτοια συμπεριφορά «θερμικής σκανδάλης» δεν αρκεί ένα ομοπολυμερές υλικό με το χαρακτηρισμό «thermoresponsive», αλλά πρέπει αυτό να ενυπάρχει σε ένα διάλυμα. Θα πρέπει να είναι συσταδικά συμπολυμερή αποτελούμενα από δύο ή περισσότερα είδη πολυμερικών blocks, από τα οποία τουλάχιστον ένα είναι θερμο-ανταποκρινόμενο. Τα blocks αυτά επιλέγονται έτσι ώστε σε συνδυασμό να είναι αμφίφιλα. Κάθε ένα είναι περισσότερο, λιγότερο ή καθόλου φιλικό στο διαλύτη, πράγμα που προσδίδει στο υλικό τον δυναμικό του χαρακτήρα. Σε μία συγκεκριμένη θερμοκρασία για κάθε

υλικό, ο μηχανισμός αυτός ενεργοποιείται, το πολυμερές παύει να είναι αναμίξιμο στο διαλύτη, η μικροδομή αλλάζει και γίνεται διαχωρισμός φάσεων. Η διαδικασία αυτή ισχύει και αντίστροφα (σχήμα 15).



Σχήμα 15. Η αντιστρεπτή μετάβαση coil-to-globule.

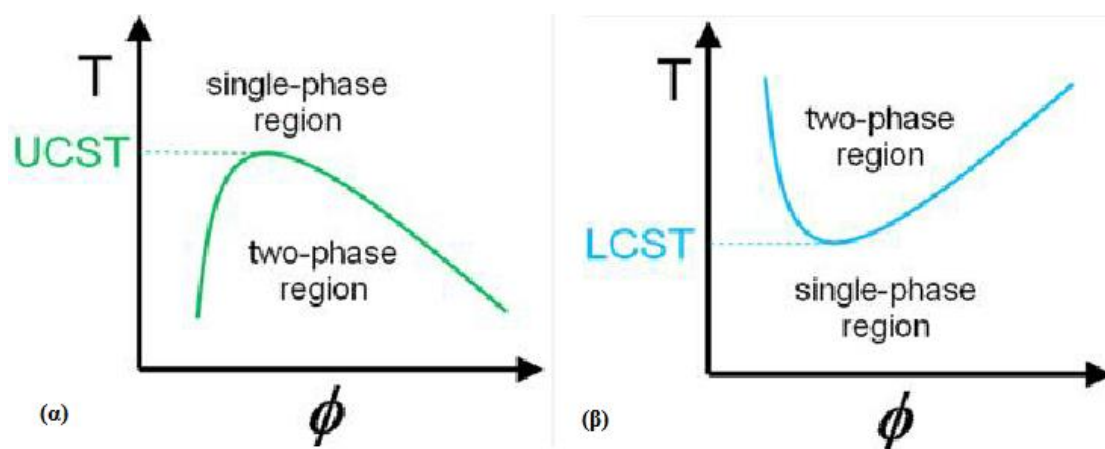
Η θερμοκρασία στην οποία λαμβάνει χώρα ο διαχωρισμός φάσεων λέγεται κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (critical solution temperature, CST), διότι πέρα από αυτή παύει να υπάρχει διάλυμα αφού τα συστατικά του δεν είναι πλέον αναμίξιμα. Ταυτίζεται συνήθως με το «σημείο θόλωσης» (cloud point), που όπως υποδηλώνει η ονομασία του, είναι η θερμοκρασία στην οποία το διάλυμα χάνει τη διαύγεια του και θολώνει (διαχωρισμός φάσης), (σχήμα 16).



Σχήμα 16. Πειραματική παρατήρηση του σημείου θόλωσης σε θερμο-ανταποκρινόμενο πολυμερές (αντιστρεπτή μεταβολή).

Ανάλογα με τη συμπεριφορά γύρω από την κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος, διακρίνονται δύο γενικές κατηγορίες θερμό-ανταποκρινόμενων υλικών. Στην πρώτη ανήκουν εκείνα που παρουσιάζουν ανώτατη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (Upper Critical Solution Temperature, UCST). Πάνω από αυτή το διάλυμα βρίσκεται σε μία

φάση, ενώ σε χαμηλότερες θερμοκρασίες διακρίνονται δύο φάσεις, καθώς δεν υπάρχει πλέον αναμιξιμότητα.^[15] (Σχήμα 17α)



Σχήμα 17. Διάγραμμα θερμοκρασίας συναρτήσει του κλάσματος όγκου του πολυμερούς για διάλυμα πολυμερούς που παρουσιάζει (α) άνω κρίσιμη θερμοκρασία (UCST) και (β) κάτω κρίσιμη θερμοκρασία (LCST).

Ο δεύτερος τύπος θερμο-ανταποκρινόμενων υλικών περιλαμβάνει τα πολυμερή που εμφανίζουν κατώτατη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος (Lower Critical Solution Temperature, LCST). Η κρίσιμη θερμοκρασία LCST συχνά αναφέρεται ως collapse transition temperature (T_c). Το γνώρισμα τους είναι ο διαχωρισμός φάσεων πάνω από την LCST και η ύπαρξη διαυγούς ομογενούς διαλύματος σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (Σχήμα 17β). Αυτό συμβαίνει γιατί είναι ενεργειακά προτιμητέο, σύμφωνα με την αρχή της ελάχιστης ενέργειας. Θερμοδυναμικά, η κινητήριος δύναμη του διαχωρισμού φάσεων φαίνεται να είναι η εντροπία του διαλύτη, που στην περίπτωση αυτής της εργασίας είναι το νερό. Σε μεγάλες T , όπου δεν υφίσταται πια ομογενές διάλυμα, το νερό παρουσιάζει μεγάλη αταξία (υψηλότερη εντροπία). Η αύξηση της εντροπίας υπό την παρουσία υψηλής θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος, όπως αυτή υπολογίζεται από τον τύπο του Gibbs: $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ (G : ελεύθερη ενέργεια Gibbs, H : ενθαλπία, S : εντροπία). Επομένως τα υλικά πάνω από την LCST διαχωρίζονται σε δύο φάσεις για να περάσουν σε θερμοδυναμικά σταθερότερες καταστάσεις. Αυτό είναι το «hydrophobic effect», το οποίο αναλύθηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Αντίστοιχα βέβαια με τον ίδιο τρόπο που η LCST εξαρτάται από την εντροπία, η UCST παρουσιάζει εξάρτηση από την ενθαλπία^[16] αλλά και από άλλους παράγοντες, όπως η μοριακή μάζα του πολυμερούς, το μέγεθος των πλευρικών ομάδων και την αρχιτεκτονική του υλικού.^[16]

Πρακτικά αυτό μεταφράζεται ως ύπαρξη επαρκούς ισορροπίας μεταξύ των ευνοούμενων υδροφιλικών και των δυσμενών υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων πολυμερούς-νερού σε θερμοκρασίες χαμηλότερες της LCST. Η ισορροπία αυτή

επιτρέπει τη διάλυση του πολυμερούς στο νερό. Στην περιοχή θερμοκρασιών άνω της LCST η ισορροπία διαταράσσεται και οι δεσμοί που ευνοούνται θερμοδυναμικά δεν είναι πλέον πολυμερούς-νερού, αλλά οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολυμερικών αλυσίδων. Το γεγονός αυτό επιφέρει το διαχωρισμό του υλικού σε δύο φάσεις: νερό και πολυμερές με λιγότερο ποσοστό νερού ξεχωριστά. Αξίζει να σημειωθεί ότι η θερμοκρασία LCST μπορεί να παρατηρηθεί με μετρήσεις θολωσημετρίας (turbidimetry), όπου καταγράφεται η θερμοκρασία θόλωσης (T_{cp} , cloud point temperature) και θερμικά με τη μέθοδο της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης.

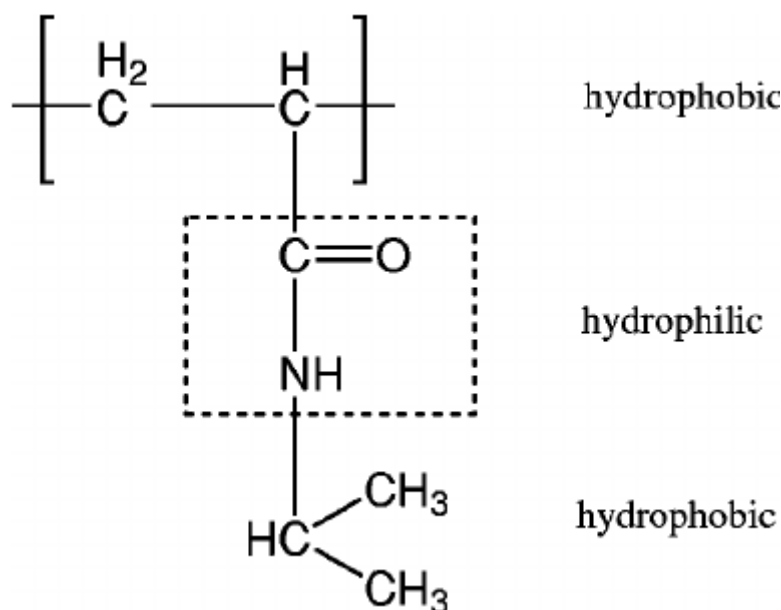
Η κατηγορία θερμο-ανταποκρινόμενων υλικών που παρουσιάζουν κατώτατη κρίσιμη θερμοκρασία διαλύματος έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον της σύγχρονης έρευνας και μέχρι στιγμής από τα πιο καλά μελετημένα πολυμερή αυτής της κατηγορίας είναι το poly(N-isopropylacrylamide), PNIPAAm με το οποίο καταπιάνεται η παρούσα διπλωματική εργασία.

1.6.1. ΠΟΛΥ(N-ΙΣΟΠΡΟΠΥΛΑΚΡΥΛΑΜΙΔΙΟ) (PNIPAAm)

Το πολύ (N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο) (Poly(N-isopropylacrylamide)), εν συντομία PNIPAM, PNIPA, PNIPAAm, NIPA, PNIPAA ή PNIPAm είναι το πιο διαδεδομένο παράδειγμα θερμοαποκρινόμενου πολυμερούς. Μπορεί να συντεθεί από N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο, το οποίο είναι εμπορικά διαθέσιμο. Συντίθεται μέσω πολυμερισμού ελεύθερης ρίζας (RAFT) και λειτουργεί ευχερώς καθιστώντας το χρήσιμο σε διάφορες εφαρμογές.

Η σύνθεση του PNIPAAm ξεκίνησε αρχικά με τη σύνθεση του μονομερούς ακρυλαμιδίων από τον Sprechel το 1956.^[15] Το 1957, η Shearer κατοχύρωσε πρώτη την πατέντα, για αυτό που αργότερα θα αναγνωριζόταν ως PNIPAAm, ως απωθητικό τρωκτικών! Το πρώτο επιστημονικό άρθρο για το PNIPAAm δημοσιεύτηκε το 1968, το οποίο τόνιζε τη μοναδική θερμική συμπεριφορά του σε υδατικά διαλύματα. Η δεκαετία του 1980 σηματοδότησε μια έκρηξη ενδιαφέροντος για το PNIPAAm με αφορμή αυτή τη θερμική συμπεριφορά του σε υδατικά διαλύματα και τις πιθανές πολλαπλές εφαρμογές τους.^[17]

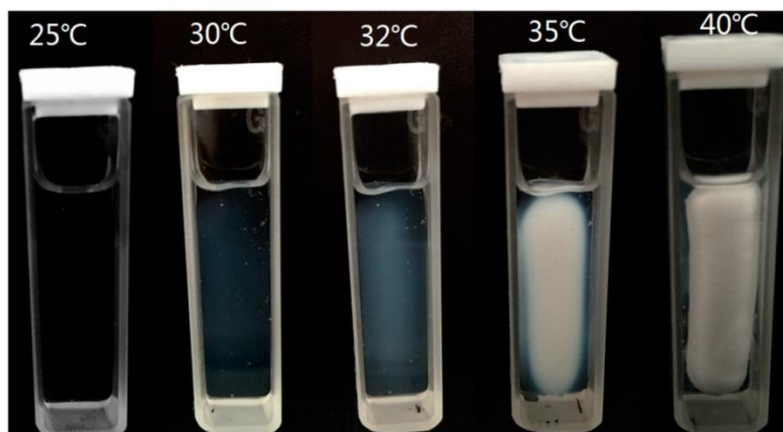
Ο μοριακός του τύπος είναι $(C_6H_{11}NO)_n$ και ο συντακτικός τύπος του φαίνεται στο σχήμα 18 παρακάτω. Αποτελείται από μια υδρόφοβη ισοπροπυλική και μια υδρόφιλη αμιδική ομάδα, στην οποία οφείλει και τη διαλυτότητά του στο νερό. Σε θερμοκρασία δωματίου, η ομάδα αυτή σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς υδρογόνου με τα μόρια του νερού, ενώ η ισοπροπυλική ομάδα των πλευρικών αλυσίδων σχηματίζει ασθενέστερους δεσμούς πολυμερούς-πολυμερούς καθιστώντας το τμήμα αυτό της αλυσίδας υδρόφοβο. Η υπέρθεση αυτών επιφέρει συνολικά υδρόφιλη συμπεριφορά στη συγκεκριμένη θερμοκρασία ενώ η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασής του παρατηρείται γύρω στους 133 °C.^[17]



Σχήμα 18. Συντακτικός τύπος PNIPAAm.

Το σημαντικό χαρακτηριστικό του PNIPAAm είναι η LCST, σε υδατικό διάλυμα, σε εύρος θερμοκρασιών 30-40° C, η οποία είναι κοντά σ' αυτή του ανθρώπινου σώματος που ενδιαφέρει για βιοιατρικές εφαρμογές, και φαίνεται να είναι σχεδόν ανεξάρτητη του βαθμού πολυμερισμού και της συγκέντρωσης του πολυμερούς.^[19] Επίσης η LCST του PNIPAAm είναι ανεξάρτητη από το μοριακό βάρος αλλά μπορεί να μεταβληθεί αλλάζοντας την ισορροπία υδροφιλικότητας/υδροφοβικότητας. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με συμπολυμερισμό με ένα δεύτερο μονομερές, όπου αν είναι υδρόφοβο αυξάνει την LCST, ενώ τα υδρόφιλα συμπολυμερή έχουν την αντίθετη δράση.

Λειτουργώντας ταυτόχρονα σαν δότης (H-donor) και δέκτης (H-acceptor) στο σχηματισμό δεσμών υδρογόνων (H-binding), η αλυσίδα PNIPAAm έχει τη δυνατότητα να συνάπτει δεσμούς με τον εαυτό της αλλά και γειτονικές αλυσίδες (δεσμοί πολυμερούς-πολυμερούς) σε θερμοκρασίες πάνω από την LCST. Κάτω από την LCST υπερισχύουν οι δεσμοί υδρογόνου νερού-αμιδίου και η υδροφιλικότητα, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες υπάρχει θραύση των προηγούμενων δεσμών και δημιουργία νέων δεσμών υδρογόνου αμιδίου-αμιδίου και υδροφοβικότητα[20]. Αυτή η αλλαγή φάσης κατά την θέρμανση είναι απότομη και ενδόθερμη αντίδραση, λόγω της απορρόφησης ενέργειας που απαιτεί η θραύση των δεσμών και φαίνεται οπτικά σε διαλύματα νερού με τη θερμοκρασία θόλωσης (σχήμα 19). Πέρα από την απόκριση σε θερμοκρασία, έχει βρεθεί ότι το PNIPAAm είναι ευαίσθητο και σε μικρές μεταβολές του pH^[20], κάτι που δεν θα διερευνήσει η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία.



Σχήμα 19. Ορατό σημείο θόλωσης του PNIPAm σε υδατικό διάλυμα με LCST = 35°C.

Αξίζει να σημειωθεί η υστέρηση που παρατηρείται στην αντιστροφή της μετάβασης: Η LCST κατά την ψύξη (globule-to-coil) διαφέρει από αυτή του κύκλου θέρμανσης (coil-to-globule), λόγω της διαφοράς των απαιτούμενων ποσών ενέργειας για τη δημιουργία και για τη θραύση των δεσμών υδρογόνου. Η διαφορά αυτή εξαρτάται και από τον ρυθμό θέρμανσης. Όταν είναι πάρα πολύ αργή η μεταβολή θερμοκρασίας, ο χρόνος που είναι διαθέσιμος για να ισορροπεί το υλικό σε κάθε θερμοκρασία είναι αρκετός ώστε να μην έχω καθόλου υστέρηση στην LCST. Η υστέρηση όμως φαίνεται να αυξάνεται, αυξανόμενου του ρυθμού ψύξης/θέρμανσης.^[19]

Ως συμπολυμερές προσφέρεται για την κατασκευή δομών με υδρόφιλη κορώνα και υδρόφοβο πυρήνα ή πιο πολύπλοκων δομών πολυμεροσωμάτων, ενώ στη μέχρι τώρα έρευνα φαίνεται να μη χάνει την ιδιότητα της θερμοαπόκρισης συμπολυμεριζόμενο με άλλα υλικά (πχ. PS).

Οι εκμεταλλεύσιμες ιδιότητες του PNIPAm είναι η ταχύτατη και μεγάλη μεταβολή στον όγκο που λαμβάνει χώρα περίπου στους 32 °C (αρκετά κοντά στη θερμοκρασία ανθρώπινου σώματος), καθώς επίσης η αντιστρεψιμότητα και επαναληπτικότητα του φαινομένου και η βιοαποικοδομησιμότητα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

2.1. ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (DSC)

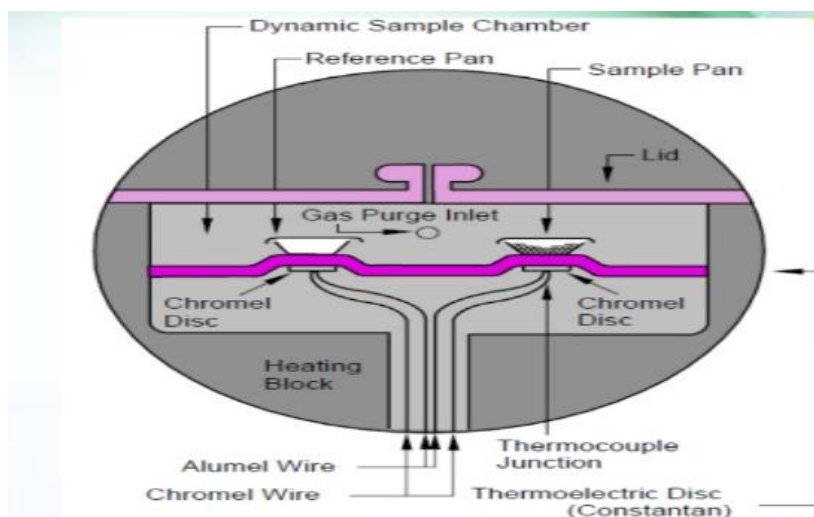
Οι τεχνικές θερμικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως εργαλείο χαρακτηρισμού και μελέτης της δομής και των ιδιοτήτων των υλικών, τόσο για σκοπούς βασικής έρευνας όσο και σε εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας. Στην παρούσα μελέτη εφαρμόζεται η μέθοδος της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC).

2.1.1. ΜΕΘΟΔΟΣ DSC

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (Differential Scanning Calorimetry, DSC) είναι μια τεχνική θερμικής ανάλυσης που χρησιμοποιείται για να μελετήσουμε τη συμπεριφορά διαφόρων υλικών συναρτήσει της θερμοκρασίας και μας επιτρέπει να παρατηρήσουμε τις θερμικές μεταβάσεις ενός υλικού. Πιο συγκεκριμένα, η διάταξη DSC μετρά τη διαφορά θερμότητας μεταξύ ενός δοκιμίου αναφοράς και του υπό μελέτη δοκιμίου, δίνοντας πληροφορίες για το ποσό θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται από το υπό μελέτη δοκίμιο κατά τη θέρμανση και ψύξη του σε μια επιλεγμένη περιοχή θερμοκρασιών. Με την τεχνική DSC προσδιορίζουμε με άμεσο τρόπο την υαλώδη μετάβαση, τη θερμοκρασία τήξης και τις θερμοκρασίες τους, ενώ εξάγουμε έμμεσα πληροφορίες για το βαθμό κρυσταλλικότητας, τη μοριακή κινητική κατά τη διάρκεια της κρυστάλλωσης και τις μεταβάσεις φάσεων.

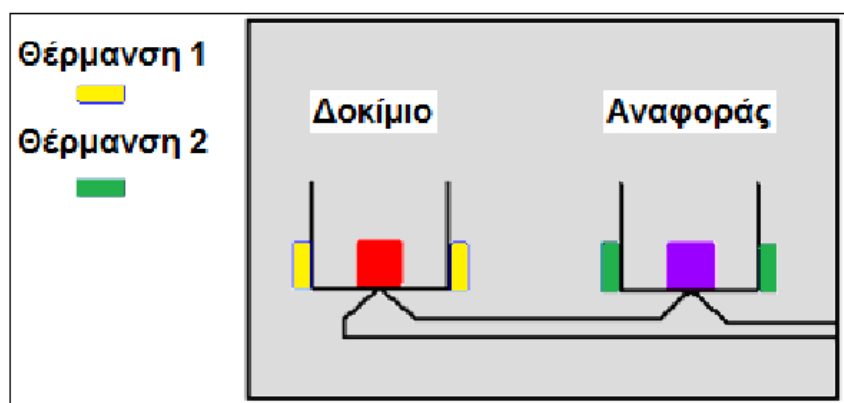
Οι πειραματικές διατάξεις DSC διακρίνονται σε δυο τύπους: τις διατάξεις ροής θερμότητας (heat flux) και τις διατάξεις αντιστάθμισης ισχύος (power compensation).

Στην πρώτη περίπτωση, το εξεταζόμενο δοκίμιο και το δοκίμιο αναφοράς βρίσκονται σε κοινό φούρνο. Η καλή θερμική επαφή μεταξύ αυτών εξασφαλίζεται μέσω ενός κοινού μεταλλικού δίσκου. Οι μεταβολές στην ενθαλπία και στην ειδική θερμότητα του δείγματος προκαλούν μια διαφορά θερμοκρασίας ΔT , σε σχέση με το δοκίμιο αναφοράς. Η διαφορά αυτή μετράται και στη συνέχεια, για δεδομένη θερμική αντίσταση, συνδέεται με τη ροή θερμότητας στο σύστημα.



Σχήμα 20. Κυψελίδα μέτρησης heat flux DSC.

Στις διατάξεις αντιστάθμισης ισχύος τα δύο δοκίμια τοποθετούνται σε ξεχωριστούς φούρνους και επιδιώκεται η διατήρηση αυτών σε μια κοινή θερμοκρασία, αυξάνοντας ή μειώνοντας κατάλληλα την ισχύ που παρέχεται σε κάθε μία κυψελίδα. Η διαφορά στην παρεχόμενη ισχύ, ως συνάρτηση της θερμοκρασίας του δοκιμίου, αντιστοιχεί στην ποσότητα θερμότητας που απορροφάται ή εκλύεται κατά τη διεργασία που μελετάται.



Σχήμα 21. Κυψελίδα μέτρησης power compensation DSC.

Το διαφορικό θερμιδόμετρο μετρά τις τιμές της ενθαλπίας, μέσω της διαφορετικής ροής θερμότητας που απαιτείται για να διατηρήσει ένα υλικό τη θερμοκρασία του σταθερή. Κατά τις αλλαγές φάσεις ή κατά τη διάρκεια μιας χημικής αντίδρασης, για να διατηρηθεί η θερμοκρασία του υλικού σταθερή, υπάρχουν διαφοροποιήσεις στη ροή θερμότητας, οι οποίες καταγράφονται από τη διάταξη. Αυτό επιτυγχάνεται τοποθετώντας μία μικρή ποσότητα του υλικού προς μελέτη σε ένα καψίδιο αλουμινίου (pan) και χρησιμοποιώντας ένα όμοιο αλλά άδειο καψίδιο ως δοκίμιο αναφοράς. Τα καψίδια αυτά τοποθετούνται σε δύο θερμαινόμενους υποδοχείς και εξασφαλίζουν την καλή επαφή με την πηγή παροχής ισχύος και τους αισθητήρες ελέγχου του συστήματος.

Η διάταξη του εργαστηρίου είναι DSC ροής θερμότητας (heat flux DSC). Αυτό σημαίνει πως το σύστημα καψιδίων-υποδοχέων είναι τοποθετημένο σε ένα θερμοηλεκτρικό δοχείο που περιβάλλεται από έναν κοινό φούρνο. Εντός αυτού δημιουργείται αδρανής ατμόσφαιρα με ροή αζώτου. Ο θερμικός ελεγκτής (υπολογιστής) αρχίζει να θερμαίνει το φούρνο μέσω των δύο θερμικών υποδοχέων, με προκαθορισμένο γραμμικό ρυθμό της επιλογής μας. Η ισότητα της θερμοκρασίας στα δυο καψίδια εξασφαλίζεται με τη βοήθεια θερμοζευγών.

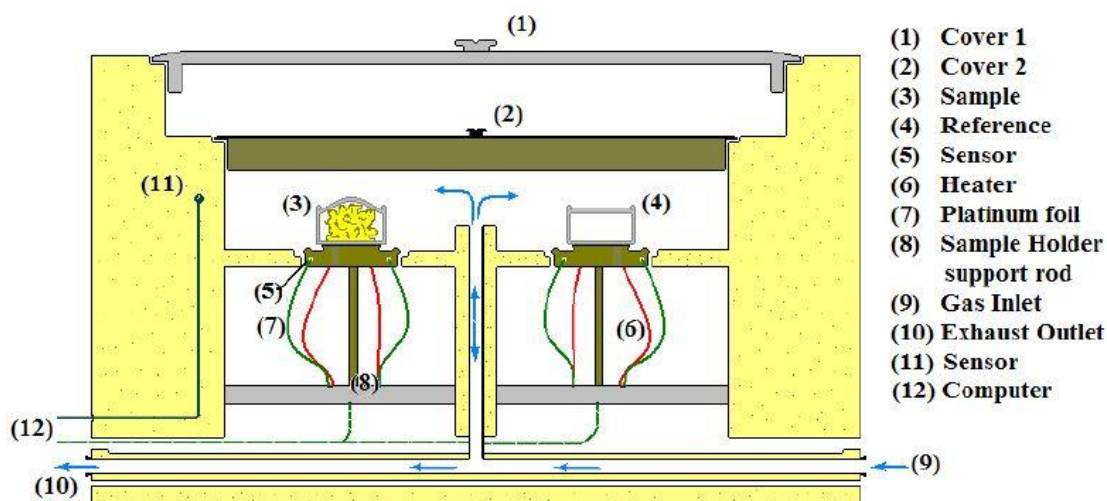
Όπως είναι φυσικό το καψίδιο που εμπεριέχει το υπό μελέτη πολυμερές δυσκολεύεται να παρακολουθήσει την επιβαλλόμενη θερμοκρασιακή μεταβολή και απαιτεί περισσότερη ή λιγότερη θερμότητα για να εξισωθεί η θερμοκρασία του με αυτή του υπόλοιπου συστήματος. Η συσκευή DSC μετρά τη διαφορά που προκύπτει στη ροή θερμότητας και την εμφανίζει με τη μορφή διαγράμματος συναρτήσεως της θερμοκρασίας.

2.1.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ DSC

Το Εργαστήριο Θερμικής Ανάλυσης του Τομέα Φυσικής ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ διαθέτει δύο πειραματικές διατάξεις DSC: την Pyris και την Q200. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία για την διερεύνηση των θερμικών ιδιοτήτων του PNIPAAm και των μιγμάτων PNIPAAm - νερού, χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη Q200 DCS της εταιρίας Thermal Analysis TA Instruments που χρησιμοποιεί την τεχνολογία Tzero (σχήμα 24,25).



Σχήμα 24. Η διάταξη Q200 DSC του εργαστηρίου (<http://dielectricsgroup.physics.ntua.gr/q200>).



Σχήμα 25. Σχηματική απεικόνιση εσωτερικού κυψελίδας του Q200 DSC.^[21]

Αποτελείται από:

- Τη συσκευή Q200 DSC που περιέχει τους αισθητήρες ακριβείας 0,1% . Το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας της κυμαίνεται από τους -180 °C ως τους 725 °C, ανάλογα με το σύστημα ψύξης που χρησιμοποιείται.
- Τον ηλεκτρονικό υπολογιστή με το λογισμικό Universal Analysis 2000, που εκτελεί τον έλεγχο του συστήματος, τη λήψη και την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων.
- Το σύστημα ψύξης υγρού αζώτου (Liquid Nitrogen Cooling System, LNCS) της TA Instruments, με χαμηλότερη λειτουργική θερμοκρασία τους -180 °C, υψηλότερη τους 550 °C και μέγιστη ψυκτική ικανότητα 140 K/min.
- Παροχή αέριου ηλίου ή αζώτου κατ' επιλογή.

Το σύστημα Tzero είναι πιο ακριβές για τη μέτρηση ροής θερμότητας, γιατί ενσωματώνει τη θερμική αντίσταση των καψιδίων και τα χαρακτηριστικά της θερμοχωρητικότητας τους που παλιότερα θεωρούνταν αμελητέα. Η ένταξη αυτών βελτιώνει την εκτίμηση του υποβάθρου, ώστε να μη χρειάζεται η ξεχωριστή μέτρηση του και η αφαίρεση του από τις τελικές μετρήσεις.

2.2. ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΕΝΑΛΛΑΣΣΟΜΕΝΟΥ ΠΕΔΙΟΥ (DRS)

2.2.1. ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΘΕΩΡΙΑΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ^[22]

Διηλεκτρικό ή μονωτής είναι ένα υλικό που αφήνει το ηλεκτρικό πεδίο να περάσει από μέσα του, αλλά δεν επιτρέπει τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος εντός του. Αυτό συμβαίνει γιατί οι φορείς φορτίου (ηλεκτρόνια) είναι δεσμευμένα στα άτομα,

αντίθετα με τους αγωγούς όπου είναι διαθέσιμη μια «θάλασσα» ελεύθερων ηλεκτρονίων, έτοιμων να δημιουργήσουν ηλεκτρικό ρεύμα με την κίνηση τους.

Από τη στιγμή που εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο στην ύλη, ξεκινά η αλληλεπίδρασή του με τους φορείς ηλεκτρικού φορτίου του υλικού. Τα φορτία μπορεί να είναι ελεύθερα, οπότε το ηλεκτρικό πεδίο μπορεί να τα μετατοπίσει σημαντικά σε ολόκληρο τον όγκο του υλικού δημιουργώντας ροή ηλεκτρικού ρεύματος αγωγιμότητας. Εναλλακτικά, τα φορτία μπορεί να είναι δέσμια, επιτρέποντας μόνο μικρές σχετικές μεταξύ τους κινήσεις, με αποτέλεσμα την ανομοιομορφία της πυκνότητας φορτίου και τη δημιουργία πόλωσης.

Ένας τρόπος να εφαρμόσει κανείς ένα ελεγχόμενο ηλεκτρικό πεδίο σε ένα υλικό είναι να το τοποθετήσει ανάμεσα στους οπλισμούς ενός πυκνωτή. Τότε η χωρητικότητα του πυκνωτή αυξάνει κατά συντελεστή ϵ_s , που καλείται **σχετική διηλεκτρική σταθερά**, ενώ ως διηλεκτρική σταθερά ορίζεται η ποσότητα:

$$\epsilon = \epsilon_s * \epsilon_0$$

όπου ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού ίση με $8.85 \cdot 10^{-12}$ C/Nm. Αν ο κενός πυκνωτής είχε χωρητικότητα C_0 , η **χωρητικότητα του πυκνωτή** με το διηλεκτρικό να παρεμβάλλεται των οπλισμών του είναι:

$$C = \epsilon * C_0$$

και η σχετική διηλεκτρική σταθερά μπορεί να οριστεί ως:

$$\epsilon = \frac{C}{C_0}$$

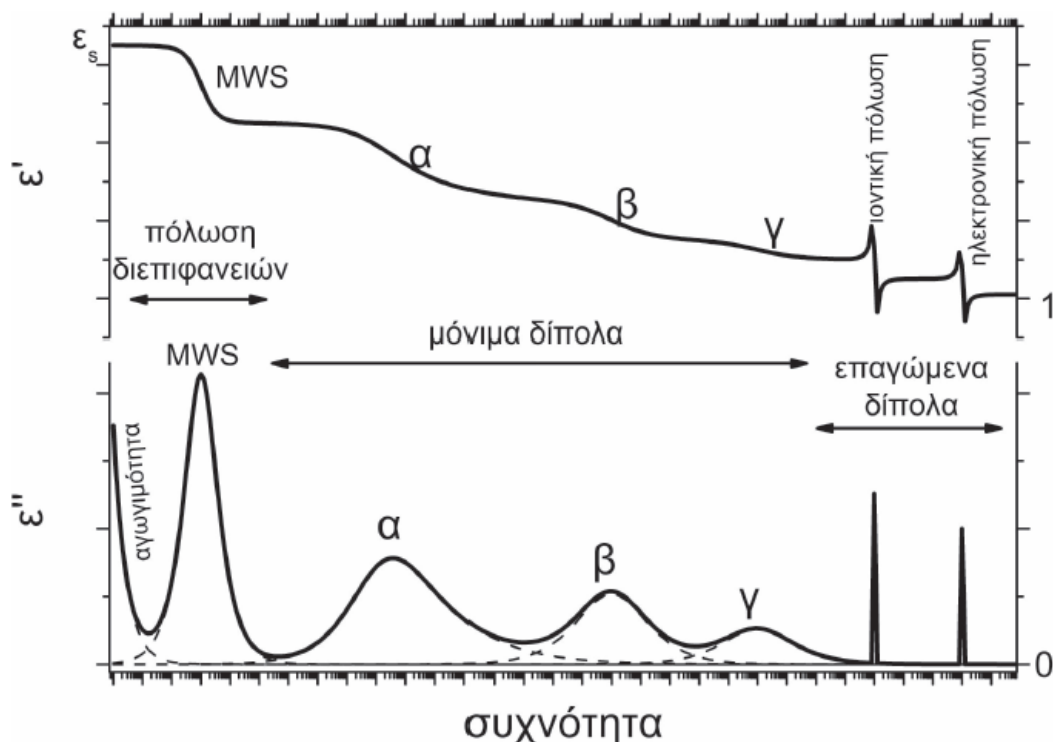
Ο πιο απλός και χρήσιμος πυκνωτής είναι αυτός των παράλληλων πλακών, που όταν γίνει πλήρωση του με διηλεκτρικό έχει χωρητικότητα:

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{d}$$

με A το εμβαδό επιφάνειας των οπλισμών και d την μεταξύ τους απόσταση. Τοποθετώντας ένα υλικό μεταξύ των οπλισμών και εφαρμόζοντας εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, τα θετικά φορτία ωθούνται προς την κατεύθυνση του πεδίου, ενώ τα αρνητικά προς την αντίθετη, αναπτύσσοντας πόλωση.

Υπάρχουν διαφορετικοί μηχανισμοί, είτε χαλάρωσης είτε συντονισμού, που συμβάλλουν στην πόλωση του υλικού, καθένας από τους οποίους εντοπίζεται γύρω από μια χαρακτηριστική συχνότητα, αντιστρόφως ανάλογη του χαρακτηριστικού χρόνου χαλάρωσης. Το πρόβλημα είναι ότι αυτά τα δύο είδη πόλωσης εμφανίζονται ανταγωνιστικά σε γειτονικές περιοχές συχνοτήτων, με αποτέλεσμα να αλληλοεπικαλύπτονται, δυσκολεύοντας την παρατήρησή τους.

Στο σχήμα 26 φαίνονται το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης και τοποθετούνται στο φάσμα ποιοτικά οι μηχανισμοί χαλάρωσης και συντονισμού με τη σειρά που παρατηρούνται.

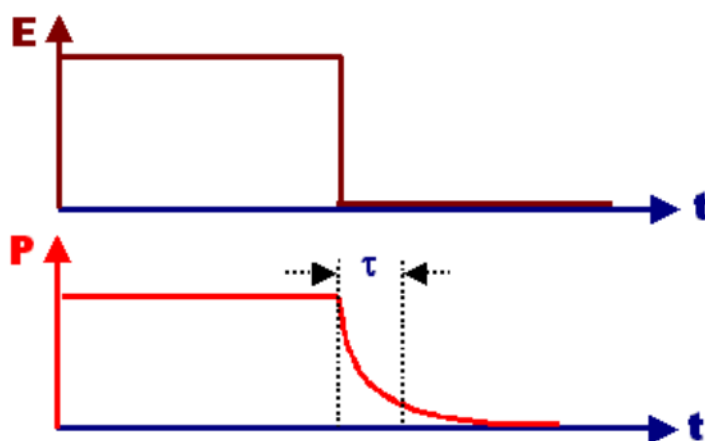


Σχήμα 26. Ποιοτική αναπαράσταση της συνολικής διηλεκτρικής απόκρισης στο πεδίο συχνότητας.

Η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου στην ύλη, πέραν από διάφορους τύπους πόλωσης, προκαλεί και μετατόπιση ηλεκτρικού φορτίου. Με αυτόν τον τρόπο κάνουν την εμφάνισή τους μηχανισμοί **ηλεκτρικής αγωγιμότητας** που συνεισφέρουν και αυτοί στη διηλεκτρική συνάρτηση. Συγκεκριμένα, η μακροσκοπική κίνηση των ελεύθερων φορτίων κατά μήκος ενός υλικού συνεισφέρει στην αγωγιμότητα συνεχούς, σ_{DC} . Μικρή συνεισφορά στην αγωγιμότητα δίνουν και τα ημιελεύθερα φορτία σε στατικές

ή ημιστατικές συνθήκες. Οι δέσμιοι φορείς, λόγω του προσανατολισμού τους με το πεδίο, δημιουργούν την αγωγιμότητα εναλλασσόμενου, $\sigma(\omega)$, που αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος λόγω της κίνησης προσανατολισμού των δέσμιων φορτίων.

Με την απομάκρυνση του ηλεκτρικού πεδίου, τα δίπολα (μόνιμα και επαγόμενα) τείνουν να επιστρέψουν στην αρχική τους κατάσταση (αρχή διατήρησης ελάχιστης ενέργειας). Ο χρόνος που απαιτεί αυτή η διαδικασία καλείται **χρόνος αποκατάστασης** (τ) και είναι διαφορετικός για κάθε είδος διπόλου. Πρόκειται για μια εκθετική πτώση στην πόλωση του υλικού που ακολουθεί την απομάκρυνση του πεδίου, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (σχήμα 27). Εναλλακτικά συναντάται με την ονομασία «χρόνος αποκατάστασης».



Σχήμα 27. Χρόνος αποκατάστασης.

Μια ακόμη σημαντική παράμετρος που επηρεάζει το χρόνο αποκατάστασης των διπόλων είναι η θερμοκρασία. Για την ακρίβεια, αυξανόμενη της θερμοκρασίας του υλικού, αυξάνεται ταυτόχρονα και η κινητική ενέργεια των διπόλων. Αυτό τα κάνει πιο ευκίνητα και ευνοεί τον προσανατολισμό με το ηλεκτρικό πεδίο. Οπότε κινούνται ταχύτερα και ο χρόνος αποκατάστασης γίνεται πιο σύντομος. Οι μεταβολές του χρόνου αποκατάστασης συναρτίζονται της θερμοκρασίας που είναι πιο συνήθεις περιγράφονται από τις εκφράσεις:

➤ **ARRHENIUS:**

$$\tau = \tau_0 e^{-E_a/kT}$$

όπου τ_0 ο προεκθετικός παράγοντας, E_a η ενέργεια ενεργοποίησης του μηχανισμού και k η σταθερά Boltzmann. Η εξίσωση Arrhenius υποδηλώνει ότι τα δίπολα πρέπει να ξεπεράσουν το φράγμα της ενέργειας E_a για να κινηθούν και η κίνηση τους δεν είναι συνεργασιακή, δηλαδή αλληλεπιδρούν μόνο με το πεδίο και όχι μεταξύ τους.

➤ **Vogel-Tammann-Fulcher-Hesse (VTFH):**

$$\tau = \tau_0 e^{-\frac{A}{T-T_0}}$$

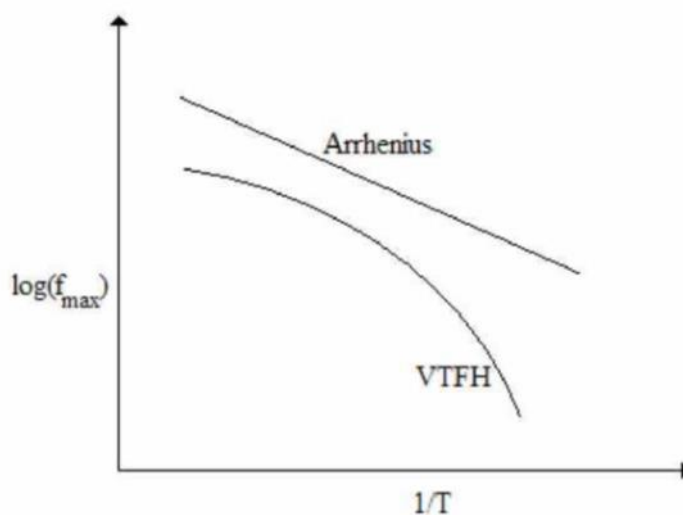
όπου A μια φαινομενολογική παράμετρος και T_0 η θερμοκρασία Vogel στην οποία ο χρόνος αποκατάστασης γίνεται άπειρος.

Η εξίσωση VTFH περιγράφει μηχανισμούς που οφείλονται σε συνεργασιακές κινήσεις των διπόλων, όπως συμβαίνει πχ κατά την υαλώδη μετάβαση.

Ένας τρόπος να παρουσιάσει κανείς πειραματικά αποτελέσματα για να δείξει την εξάρτηση του χρόνου αποκατάστασης από τη θερμοκρασία, είναι το διάγραμμα Arrhenius. Σ' αυτό ο οριζόντιος άξονας περιέχει μια κλίμακα αντίστροφη της θερμοκρασίας (στο παρόν $1000/T$) και στον κάθετο άξονα τον λογάριθμο της συχνότητας μεγιστοποίησης του μηχανισμού χαλάρωσης $\log(f_{max})$. Η συχνότητα f_{max} είναι η αντίστροφη του χρόνου χαλάρωσης και τα δύο μεγέθη συνδέονται με τη σχέση:

$$f_{max} = \frac{1}{2\pi\tau}$$

Οι δύο συναρτήσεις έχουν τη μορφή του ακόλουθου σχήματος (σχήμα 28).



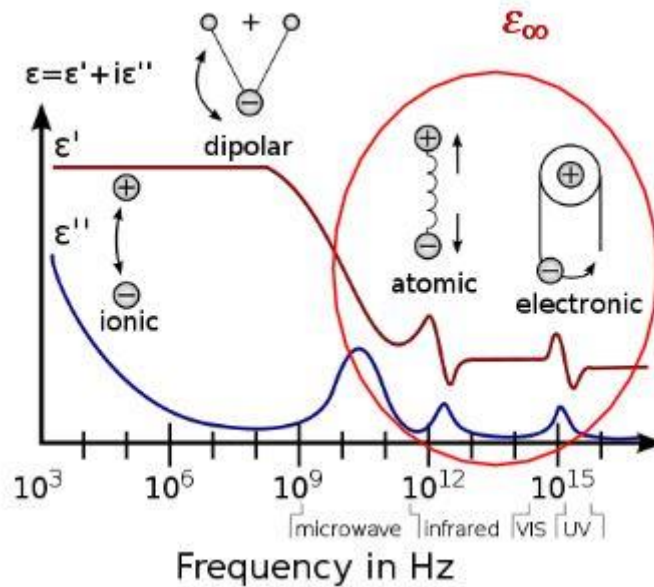
Σχήμα 28. Διάγραμμα Arrhenius και VTFH.

Κατασκευάζοντας κανείς ένα τέτοιο διάγραμμα, μπορεί να χαρακτηρίσει την κίνηση των διπόλων ως συνεργασιακή ή μη συνεργασιακή βασιζόμενος στη μορφή της καμπύλης: ο μη συνεργασιακός (Arrhenius) είναι ευθεία γραμμή, ενώ ο συνεργασιακός μηχανισμός (VTFH) είναι καμπύλη.

Η μαθηματική ανάλυση των αποτελεσμάτων μιας μέτρησης διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ξεκινάει συνδέοντας την διηλεκτρική σταθερά με την συνάρτηση αποκατάστασης $\Phi(t)$.

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = 1 - i\omega \int_0^\infty \Phi(t) e^{i\omega t} dt$$

όπου ϵ_s η στατική διηλεκτρική σταθερά και ϵ_∞ το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς σε συχνότητες αρκετά μεγάλες, συγκεκριμένα μεγαλύτερες από αυτές όπου κυριαρχούν οι διπολικόι μηχανισμοί αποκατάστασης όπου συνεισφέρουν μόνο η ηλεκτρονική και η ατομική πόλωση. Η συσχέτιση των μηχανισμών ανάλογα της συχνότητας μπορεί να φανεί καλύτερα στο παρακάτω διάγραμμα



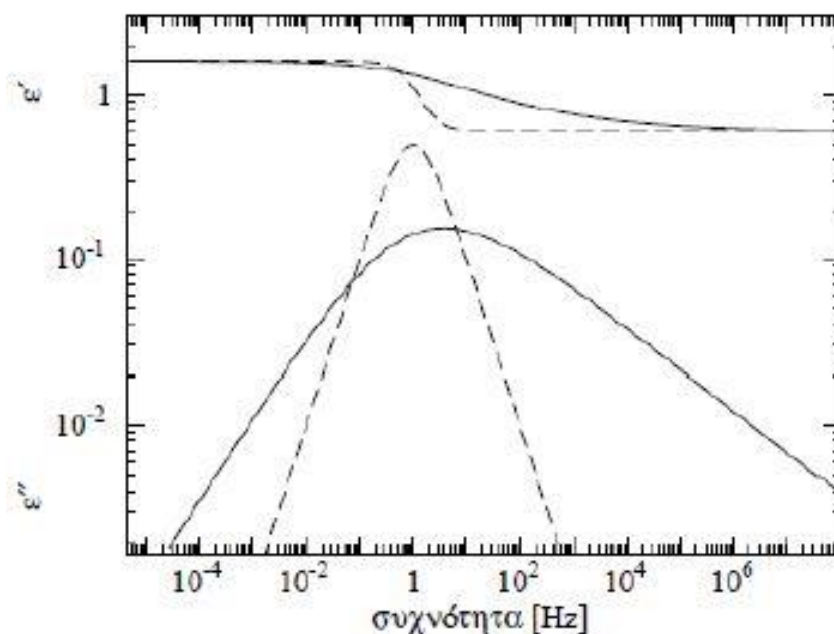
Σχήμα 29. Ιοντικοί, διπολικόι, ατομικόι και ηλεκτρονικόι μηχανισμοί σύμφωνα με τη συχνότητα που κυριαρχούν.

Τα συστήματα που χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι έχουν έναν μόνο μηχανισμό αποκατάστασης και άρα έναν χρόνο αποκατάστασης τ είναι ισότροπα και ονομάζονται συστήματα Debye.

Τα περισσότερα συστήματα όμως δεν συμπεριφέρονται με αυτόν τον ιδανικό τρόπο που αναφέρθηκε μόλις. Είναι ανισότροπα, και ο χρόνος αποκατάστασης εμφανίζεται σαν κατανομή αντί να έχει μία τιμή μόνο. Σε αυτή τη μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκε η εμπειρική εξίσωση των Havriliak-Negami:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_0)^\alpha]^\beta} \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

Στο παρακάτω διάγραμμα φαίνεται η συσχέτιση των αποτελεσμάτων για διηλεκτρικές μετρήσεις όπως προκύπτουν γενικά από την εξίσωση Debye και όπως προκύπτουν από την εξίσωση των Havriliak-Negami:



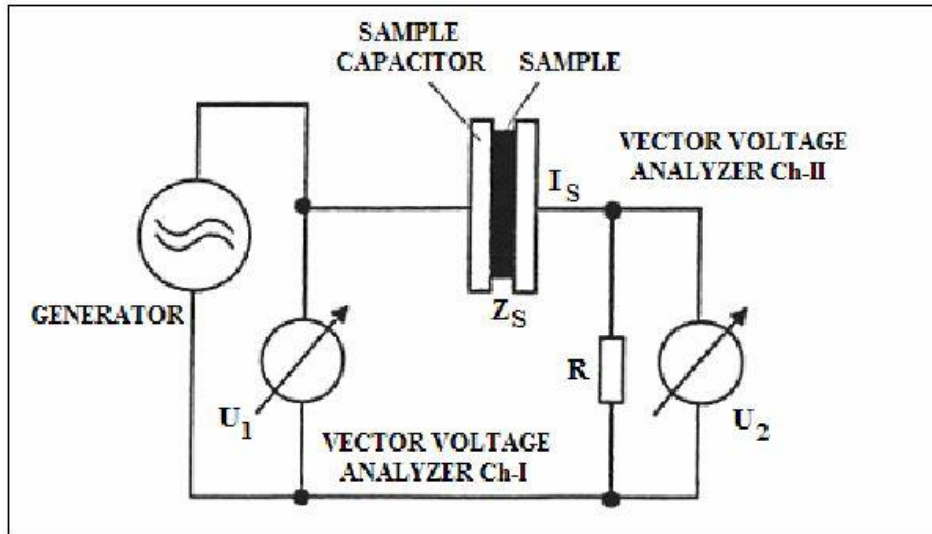
Σχήμα 30. Πραγματικό μέρος ϵ' και φανταστικό μέρος ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας για ένα μηχανισμό τύπου Debye (διακεκομμένη) και τύπου Havriliak-Negami (συνεχής γραμμή).

2.2.2. ΜΕΘΟΔΟΣ DRS

Σε όλες σχεδόν τις μεθόδους τεχνικής διηλεκτρικής φασματοσκοπίας, το υπό μελέτη υλικό τοποθετείται μεταξύ των οπλισμών ενός πυκνωτή ή σε έναν κυματοδηγό ή γενικά σε μια κυψελίδα που αποτελεί τμήμα ενός ηλεκτρικού κυκλώματος. Στο κύκλωμα εφαρμόζεται τάση (ημιτονοειδής ή βηματική). Από τη μέτρηση διαφόρων μεγεθών, που χαρακτηρίζουν το ηλεκτρικό κύκλωμα (αγωγιμότητα, χωρητικότητα κ.λπ.), προκύπτουν τα μεγέθη ϵ' και ϵ'' . Η επιλογή την μεθόδου καθορίζεται κυρίως από τη συχνότητα και δευτερευόντως από τη θερμοκρασία. Η περιοχή συχνοτήτων, στην οποία γίνονται διηλεκτρικές μετρήσεις είναι από $10^{-5} - 10^{-4}$ Hz μέχρι $2-4 \cdot 10^{10}$ Hz. Οι αντίστοιχες τεχνικές διακρίνονται σε *τεχνικές εναλλασσόμενου πεδίου* (μεταβλητή συχνότητα) και *τεχνικές στην περιοχή του χρόνου*.

Στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή εργασία, εφαρμόζεται η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS) στην περιοχή $10^{-1} - 10^6$ Hz και χρησιμοποιούνται οι εξής διατάξεις:

- Γέφυρα Διηλεκτρικών Μετρήσεων
- Αναλυτής Απόκρισης Συχνοτήτων (Frequency Analyzer, FRA)(σχήμα 31)



Σχήμα 31. Αναλυτής απόκρισης συχνότητας, Frequency Analyzer, FRA^[23]

Η Διηλεκτρική Φασματοσκοπία Εναλλασσόμενου Πεδίου (Dielectric Relaxation Spectroscopy, DRS) εκμεταλλεύεται τη δυνατότητα πόλωσης των πολυμερικών υλικών, για να μετρήσει τις διηλεκτρικές τους ιδιότητες και να μας δώσει με αυτόν τον έμμεσο τρόπο χρήσιμες πληροφορίες για τη δομή και τους τοπικούς και συνεργασιακούς μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας στην υγρή και τη στερεή κατάσταση.

Το μέγεθος που εκφράζει τις διηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών είναι η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά με τη μορφή της συνάρτησης:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$$

όπου το $\varepsilon'(\omega)$ σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο υλικό και αυξάνει με την ποσότητα των προσανατολισμένων ιόντων και το $\varepsilon''(\omega)$ αναφέρεται στις ενεργειακές απώλειες και μεγιστοποιείται σε περιοχές όπου η συχνότητα του πεδίου είναι συγκρίσιμη με τις χαρακτηριστικές συχνότητες των διαφόρων μηχανισμών πόλωσης.

Το εφαρμοζόμενο χρονοεξαρτώμενο ηλεκτρικό πεδίο προκαλεί πόλωση στο υλικό, η οποία μπορεί να εκφραστεί είτε με τη μορφή σύνθετης αγωγιμότητας (admittance), $Y^*(\omega)$ εξαρτώμενη από τη συχνότητα, είτε με τη μορφή εμπέδησης (σύνθετης αντίστασης, impedance), $Z^*(\omega)$. Τα δύο αυτά μεγέθη συνδέονται μεταξύ τους ως εξής:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{Y^*(\omega)} = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)}$$

όπου $V^*(\omega)$ η εφαρμοζόμενη εναλλασσόμενη τάση, $V^*(\omega) = \text{Re}[V_m \exp(i\omega t)]$, και $I^*(\omega)$ το ρεύμα που διέρχεται από το κύκλωμα.

Επομένως εφαρμόζοντας τάση $V^*(\omega)$ και μετρώντας το ρεύμα $I^*(\omega)$ που διαρρέει το κύκλωμα (είτε με τον αναλυτή είτε με ένα όργανο Keithley που λειτουργούν

ταυτόχρονα ως πηγή τάσης και ως ηλεκτρόμετρο), προσδιορίζεται αυτόματα το μέγεθος $Z^*(\omega)$ καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης.

Το ρεύμα $I^*(\omega)$ ($I^*(\omega, t)$ για την ακρίβεια, καθώς όλα τα μεγέθη είναι χρονοεξαρτώμενα) ισούται με τη χρονική παράγωγο του φορτίου που εμφανίζεται στα ηλεκτρόδια λόγω της διέγερσης, $Q^*(\omega, t) = C^*(\omega)V^*(\omega, t)$, δηλαδή

$$I^*(\omega, t) = i\omega C^*(\omega)V^*(\omega, t).$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση της εμπέδησης έχω:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C^*(\omega)} \Leftrightarrow C^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)}$$

Όπου $C^*(\omega)$ η σύνθετη χωρητικότητα του πυκνωτή, η οποία για ομογενές διηλεκτρικό είναι επίσης ίση με

$$C^*(\omega) = \varepsilon^*(\omega)C_o.$$

Ισχύει δηλαδή

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{C^*(\omega)}{C_o}.$$

Με τον τρόπο αυτό, η αρχική πληροφορία για την εμπέδηση μεταφράζεται στην πολύ πιο χρήσιμη εξίσωση της διηλεκτρικής σταθεράς.

Εφαρμοζόμενης της τάσης, όταν ο πυκνωτής είναι κενός έχει χωρητικότητα

$C^*(\omega) = C_o$ και το ρεύμα προηγείται της τάσης κατά $\frac{\pi}{2}$. Η σύνθετη αντίσταση σε αυτήν την ειδική περίπτωση είναι:

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i\omega C_o}.$$

Όταν ο πυκνωτής περιέχει διηλεκτρικό, η φάση και το πλάτος του ρεύματος μεταβάλλονται και το ρεύμα προηγείται της τάσης $V^*(\omega, t)$ κατά $\varphi < \frac{\pi}{2}$. Αυτό συμβαίνει γιατί στην περίπτωση πλήρωσης του πυκνωτή με κάποιο υλικό, δημιουργούνται διάφορα είδη πόλωσης μεταξύ των πλακών (προηγούμενο κεφάλαιο) και το ρεύμα έχει δύο συνιστώσες: μία σύμφωνη με την τάση και εκφράζει την απώλεια ενέργειας λόγω αγωγιμότητας, και μία που προηγείται της τάσης κατά $\frac{\pi}{2}$. Το φορτίο υστερεί της τάσης κατά γωνία δ , τέτοια ώστε $\varphi + \pi = \frac{\pi}{2}$.

Ένα ενδιαφέρον μέγεθος που προκύπτει είναι η εφαπτομένη της γωνίας δ , που ονομάζεται γωνία απωλειών και ισούται με

$$\tan \delta = - \frac{ImC^*(\omega)}{ReC^*(\omega)} .$$

2.2.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ DRS

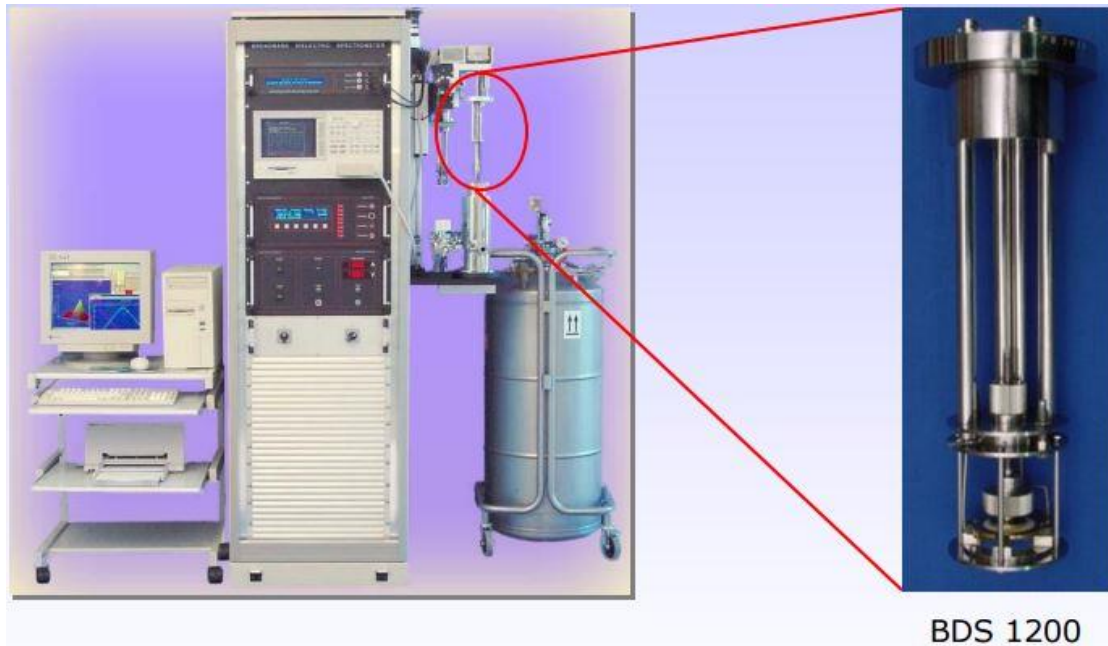
Το Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας, ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ διαθέτει την πειραματική διάταξη DRS (σχήμα 32) που περιλαμβάνει την κυψελίδα μετρήσεων μέσα στην οποία τοποθετείται ο πυκνωτής με το προς μελέτη υλικό, έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή με το πρόγραμμα WinDETA και τα συστήματα Quatro και Alpha Analyzer της Novocontrol.

Αναλυτικότερα, το σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας Quatro Cryosystem Novocontrol απαρτίζεται επιμέρους από τα παρακάτω:

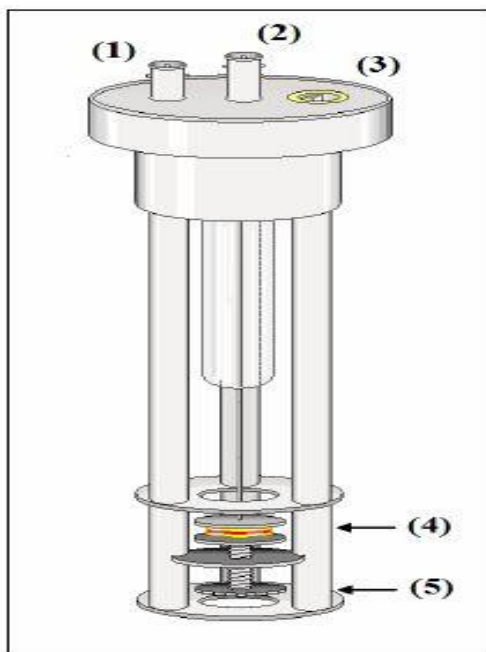
- Κυψελίδα μετρήσεων της Novocontrol, μέσα στην οποία τοποθετείται το προς μέτρηση δοκίμιο μεταξύ δύο ηλεκτροδίων/οπλισμών (σχήμα 33).
- Ως μονάδα του αναλυτή απόκρισης συχνότητας χρησιμοποιείται ο Alpha Analyzer της Novocontrol, με εύρος μετρήσεων σύνθετης αντίστασης από 10mΩ – 100MΩ και διακριτική ικανότητα $\tan\delta < 10^{-4}$ ($10^{-2} - 10^6$ Hz).
- Σύστημα ελέγχου θερμοκρασίας Quatro system controller της Novocontrol.
- Dewar υγρού αζώτου
- Αντλία κενού

Όλα τα παραπάνω συνθέτουν τέσσερα υψηλής ακρίβειας κυκλώματα ελέγχου: θερμοκρασίας δείγματος, θερμοκρασίας αερίου αζώτου, θερμοκρασίας υγρού αζώτου στο dewar και πίεσης εντός του dewar. Δύναται να εκτελέσει μετρήσεις με ράμπας θερμοκρασίας από 0.01 ως 30°C/min, με σταθερότητα θερμοκρασίας 0.01°C, έχει χαμηλή κατανάλωση αζώτου (τυπικά 1l/hr σε T > -100°C) και επιτυγχάνει χρόνο σταθεροποίησης μικρότερο από 8min για σταθερότητα 0.1°C.

Τέλος, το πρόγραμμα WinDETA της ίδιας εταιρίας μας επιτρέπει τη δυνατότητα ρύθμισης των παραμέτρων και επιλογής συνθηκών του πειράματος, ενώ παράλληλα εμφανίζει απευθείας διαγράμματα των αποτελεσμάτων καθ' όλη τη διάρκεια της μέτρησης.



Σχήμα 32. Πειραματική διάταξη DRS.



Σχήμα 33. Κυβελίδα μέτρησης DRS.

- (1) Παροχή ηλεκτρικής τάσης
- (2) Θέση ηλεκτρόμετρου
- (3) Υποδοχή θερμοζεύγους για τον έλεγχο της θερμοκρασίας.
- (4) Θέση τοποθέτησης δοκιμίου
- (5) Κοιλίας σύσφιξης

Γενικά, η μελέτη των διηλεκτρικών ιδιοτήτων είναι απαραίτητη προϋπόθεση για τον σχεδιασμό και την ανάπτυξη τεχνολογικών υλικών με προκαθορισμένες επιθυμητές ιδιότητες. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία μας δίνει έμμεσα πληροφορίες για τους μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας σε ένα υλικό και συμβάλει με τον τρόπο αυτό στη μελέτη πολύπλοκων δομών και ποικίλων μορφολογιών σε σχέση με τις ιδιότητες του υλικού. Είναι επίσης μια μέθοδος ιδιαίτερου οφέλους στο χαρακτηρισμό, την κατασκευή και τον ποιοτικό έλεγχο υλικών που προορίζονται για τεχνολογικές

εφαρμογές μικροηλεκτρονικής, ηλεκτρικών μονώσεων, διεπαφών, αισθητήρων, ενεργών διηλεκτρικών (πιεζοηλεκτρικά και πυροηλεκτρικά υλικά), φαρμακευτικών ουσιών και βιολογικών συστημάτων.

Τα πλεονεκτήματα των μεθόδων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας είναι:

- Η σχετικά απλή προετοιμασία των πυκνωτών.
- Η ποικιλία στο μέγεθος και τη μορφή των προς μελέτη δοκιμίων.
- Οι διαφορετικοί όροι μέτρησης που μπορεί να ποικίλουν κάτω από ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών και συνθηκών υγρασιών και πιέσεων.
- Η τεχνική επεκτείνεται σε ευρεία ζώνη συχνοτήτων από την τάξη μεγέθους των mHz έως και GHz, επιτρέποντας την παρατήρηση διαφόρων διαδικασιών που αφορούν τη μοριακή και κρυσταλλική δομή και τη μορφολογία, τους μηχανισμούς μοριακής κινητικότητας, την κρυσταλλικότητα, τη διαδικασία πολυμερισμού, την ηλεκτρική αγωγιμότητα, την κατάσταση του νερού στα πολυμερή, τη μελέτη κεραμικών υλικών και επαφών p-n.

2.3. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΕ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΡΟΦΗΣΗΣ-ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΝΕΡΟΥ, ESI (EQUILIBRIUM SORPTION ISOTHERMS)

2.3.1. ΜΕΘΟΔΟΣ ESI^[21]

Με τη μέθοδο ισόθερμης υδάτωσης (EQUILIBRIUM SORPTION ISOTHERMS, ESI) μελετάται η υδροφιλικότητα ενός υλικού σε διάφορα περιβάλλοντα σχετικής υγρασίας. Η μέθοδος στηρίζεται στην καταγραφή ενός μεγέθους (όπως η κατά βάρος συγκέντρωση ή ο αριθμός γραμμομορίων) που εκφράζει την ποσότητα του αναρροφούμενου νερού σε κάποιο υλικό ως συνάρτηση της σχετικής πίεσης των ατμών του νερού που περιβάλλουν το υλικό, δηλαδή της σχετικής υγρασίας (Relative Humidity – RH) ή ενεργότητας του νερού.

Η κατά βάρος υδάτωση ενός υλικού μπορεί να υπολογιστεί με βάση τη σχέση:

$$h_d = \frac{m_{water}}{m_{dry}}$$

όπου m_{water} είναι η μάζα του απορροφημένου νερού που υπολογίζεται αν από τη μάζα του ενυδατωμένου υλικού αφαιρεθεί η m_{dry} και m_{dry} είναι η μάζα του ξηρού δοκιμίου.

Τα μοντέλα ισόθερμης υδάτωσης που έχουν προταθεί προβλέπουν την ποσότητα του νερού που απορροφάται από τα υλικά για συγκεκριμένη σχετική πίεση ατμών λαμβάνοντας υπόψη συχνά και μοντέλα δομής υλικού. Δεν υπάρχει κάποιο μοντέλο που να συμφωνεί με τα πειραματικά δεδομένα για όλες τις τιμές σχετικής υγρασίας, ούτε και για όλα τα υλικά.

Μερικές από τις συνήθεις εξισώσεις, θεωρητικές ή ημιεμπειρικές, που χρησιμοποιούνται για την προτυποποίηση των πειραματικών ισόθερμων καμπύλων είναι οι Langmuir, Freundlich, BET, GAB, Dubinin, Harkins-Jura, Frenkel-Halsey-Hill και Kelvin. Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία θα αναλυθούν μόνο οι εξισώσεις BET και GAB, αφού η τελευταία ειδικότερα είναι και αυτή που χρησιμοποιήθηκε στις μετρήσεις που πραγματοποιηθήκαν

Το πρότυπο της εξίσωσης BET δέχεται ότι η επιφάνεια του στερεού αποτελείται από ισοενεργειακές θέσεις προσρόφησης, στις οποίες προσροφάται από ένα μόριο αερίου. Επιπλέον, χρησιμοποιεί τις ακόλουθες παραδοχές:

- Τα προσροφημένα μόρια της πρώτης στοιβάδας αποτελούν νέες θέσεις προσρόφησης για το σχηματισμό της επόμενης στοιβάδας κ.ο.κ.
- Οι συνθήκες εξάτμισης-συμπύκνωσης είναι ίδιες καθώς και η μοριακή θερμότητα προσρόφησης είναι ίση με τη θερμότητα συμπύκνωσης του αερίου σε όλες τις στοιβάδες εκτός από την πρώτη.
- Όταν η πίεση του αερίου P γίνει ίση με την τάση ατμών P_0 , το αέριο υγροποιείται στην επιφάνεια του στερεού, δηλαδή ο αριθμός των στρωμάτων γίνεται άπειρος. Η εξίσωση BET συμφωνεί ικανοποιητικά με τις πειραματικές ισόθερμες σε σχετικές πιέσεις από 0,05 έως 0,35.

Η εξίσωση BET εκφράζεται ως
$$\frac{a_w}{(1-a_w)*m} = \frac{1}{(w_m*C)} + \left[\frac{(C-1)}{w_m*C} \right] * a_w$$

Η εξίσωση GAB (Guggenheim-Anderson-de Boer) είναι εξίσωση τριών παραμέτρων που ικανοποιεί δεδομένα προσρόφησης σε μεγαλύτερο εύρος σχετικών πιέσεων μέχρι $P/P_0 \approx 0,9$ από την εξίσωση BET και ειδικά για την περίπτωση της ρόφησης υδρατμών, έχει τη μορφή:

$$w = \frac{CKa_w - w_m}{(1 - Ka_w)(1 - Ka_w + CKa_w)}$$

όπου w η περιεκτικότητα σε νερό, a_w είναι η ενεργότητα του νερού και w_m , K και C οι τρεις ελεύθερες παράμετροι ρόφησης που χαρακτηρίζουν τις ιδιότητες ρόφησης του εκάστοτε υλικού. Ειδικότερα η w_m είναι η περιεκτικότητα σε νερό της μονομοριακής στοιβάδας και K είναι η σταθερά που εκφράζει την αναλογία των χημικών δυναμικών των μορίων νερού στο δεύτερο επίπεδο και τα διαδοχικά επίπεδα υδάτωσης (ημιδέσμιο νερό) προς αυτό των υπολοίπων μορίων νερού (συσσωμάτωμα). Οι παράμετροι K και C παρουσιάζουν μια εξάρτηση από τη θερμοκρασία που περιγράφεται από μια σχέση Arrhenius. Τέλος, η ενεργότητα του νερού δίνεται από στη σχέση:

$$a_w = \frac{P_o}{P} = \frac{RH}{100} \%$$

όπου RH η σχετική υγρασία.

2.3.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΑΞΗ ESI

Η πειραματική διάταξη του εργαστηρίου VTI-SA+ Vapor Sorption Analyzer της εταιρίας TA Instruments (water and organic vapor sorption isotherms, 15 °C to 100 °C) φαίνεται στο σχήμα 34 και 35.



Σχήμα 34. Πειραματική διάταξη VTI.



Σχήμα 35. Θάλαμος δοκιμίου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο : ΥΛΙΚΑ

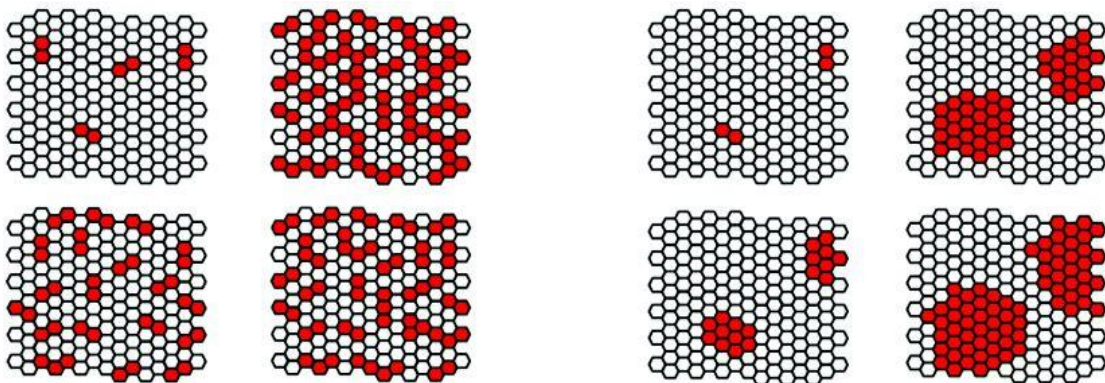
4.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

Ίσως την μεγαλύτερη συμβολή στην σύνθεση πολυμερών έδωσε ο Wallace Carothers, χημικός και ο πρώτος που κατασκεύασε στον εργαστήριο το νάιλον (1937). Βασικός σκοπός της έρευνας του ήταν να αποδείξει την ύπαρξη μακρομορίων, κατασκευάζοντας τα στο εργαστήριο από μονομερή χρησιμοποιώντας γνωστές μεθόδους χημείας.

Κατά τη παραγωγή πολυμερών χρησιμοποιούνται μονομερή από πρώτες ύλες (πετρέλαιο, φυσικό αέριο, ορυκτός άνθρακας, ξύλο) για την αντίδραση πολυμερισμού. Πολυμερισμός είναι μια επαναλαμβανόμενη χημική αντίδραση όπου μονομερή ενώνονται και σχηματίζουν μακρομοριακές ενώσεις, τα πολυμερή. Για να μπορούν μονομερή να δώσουν αντίδραση πολυμερισμού πρέπει να είναι δραστικά, δηλαδή να υπάρχουν τουλάχιστον δύο θέσεις στα μόρια ικανές προς αντίδραση.

Οι αντιδράσεις πολυμερισμού κατηγοριοποιούνται σε δύο, ανάλογα με τον τρόπο αντίδρασης:

- **Αντιδράσεις σταδιακού πολυμερισμού (*step-growth polymerization*)** □ τη περίπτωση του σταδιακού πολυμερισμού, δραστικά μονομερή δρουν πρώτα και φτιάχνουν διμερή, μετά τριμερή, μακριά ολιγομερή, και τελικά πολυμερική αλυσίδα. Για να επιτευχθεί μεγάλο μοριακό βάρος πρέπει να υπάρχει πολύ μεγάλη δραστικότητα.
- **Αντιδράσεις αλυσωτού πολυμερισμού (*chain-polymerization*)** εδώ ακόρεστες ενώσεις (ενώσεις που περιέχουν τουλάχιστον έναν πολλαπλό δεσμό -διπλό ή τριπλό- μεταξύ ατόμων άνθρακα) προστίθενται με ταχύ ρυθμό στις δραστικές περιοχές της μακρομοριακής αλυσίδας. Οι δραστικές περιοχές μπορεί να είναι ελεύθερες ρίζες ή ιόντα.



Σχήμα 36. Σχηματική αναπαράσταση αντίδρασης σταδιακού πολυμερισμού (αριστερά) vs αντίδρασης αλυσωτού πολυμερισμού (δεξιά).

ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ RAFT

Για το πολυμερές που μελετήθηκε στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία χρησιμοποιήθηκε η τεχνική *RAFT* (*reversible addition-fragmentation chain transfer*) στη σύνθεση τους. Η τεχνική αυτή είναι ένα από τα είδη ελεγχόμενου πολυμερισμού ρίζας (*controlled radical polymerization*), όπου η ενεργός πολυμερική αλυσίδα είναι ελεύθερη ρίζα (σαν αιωρούμενος δεσμός). Στη τεχνική RAFT χρησιμοποιούνται:

- **Ο ρυθμιστής RAFT (*RAFT agent*)**, οργανική ένωση, ο οποίος ελέγχει το μοριακό βάρος και τη μορφολογία της πολυμερικής αλυσίδας, και γενικά την ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας.
- **Ένα μονομερές.**
- **Η ρίζα ενεργοποίησης** (*radical source*), ενεργοποιεί αντιδράσεις μεταξύ ενώσεων. Είναι ουσία που παράγει ελεύθερες ρίζες και προωθεί τις αντιδράσεις μεταξύ άλλων ελεύθερων ριζών. Αποτελείται από ασθενής δεσμούς.
- **Διαλύτης**, ο οποίος δεν είναι απαραίτητος αν το μονομερές είναι σε υγρή μορφή.

Για τα υλικά της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας ως *RAFT agent* χρησιμοποιήθηκε το 2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid.

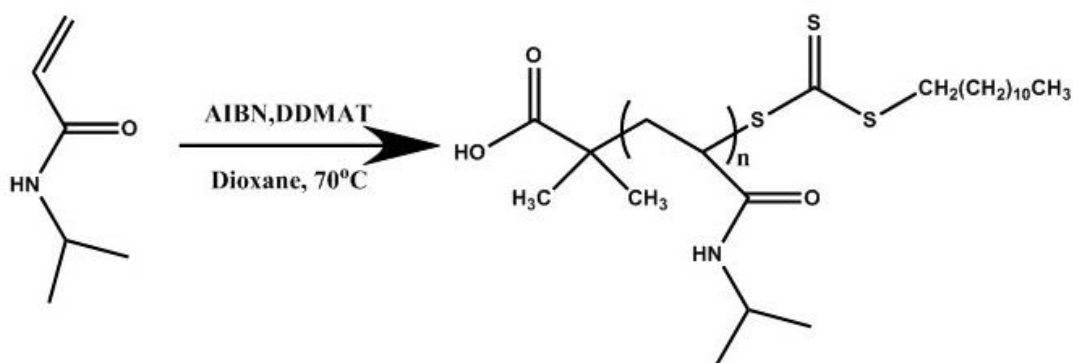
Τα βήματα της διαδικασίας πολυμερισμού RAFT είναι περιληπτικά τα ακόλουθα:

- **Έναρξη (*initiation*)**. Η ελεύθερη ρίζα ξεκινάει την αντίδραση καθώς χωρίζεται σε δύο μέρη. Αυτά αντιδρούν με το επιλεγμένο μονομερές και δημιουργούν τον πολλαπλασιαστή (ελεύθερη ρίζα επίσης)
- **Πολλαπλασιασμός (*propagation*)**. Πλήθος πολλαπλασιαστών αντιδρούν με το μονομερές, φτιάχνοντας ακόμη μεγαλύτερες αλυσίδες πολλαπλασιαστών.
- **RAFT pre-equilibrium**. Η αλυσίδα που έχει δημιουργηθεί στο παραπάνω βήμα αντιδρά με τον ρυθμιστή RAFT, φτιάχνοντας μια καινούργια μορφή ρυθμιστή RAFT με ελεύθερη ρίζα (ή ρίζες)
- **Επανάναρξη (*reinitiation*)**. Μια από τις ελεύθερες ρίζες του καινούργιου ρυθμιστή RAFT σπάει από τον ρυθμιστή, και ξεκινάει πάλι την προαναφερθείσα διαδικασία από το βήμα της έναρξης.
- **Main RAFT equilibrium**. Όλες οι ελεύθερες μοιράζονται, ώστε να πολλαπλασιαστούν όλες οι ενώσεις οι οποίες δεν έχουν αλληλεπιδράσει ακόμη με πολλαπλασιαστή.
- **Λήξη (*termination*)**. Οι αλυσίδες που έχουν δημιουργηθεί αλληλεπιδρούν μέσω συγκεκριμένης διαδικασίας με τέτοιο τρόπο, ώστε να παραχθούν πολυμερή που δεν μπορούν να αλληλεπιδράσουν άλλο (νεκρά πολυμερή, *dead*)

polymer). Αυτό είναι το τελικό βήμα όπου πλέον έχει παραχθεί το επιθυμητό πολυμερές.

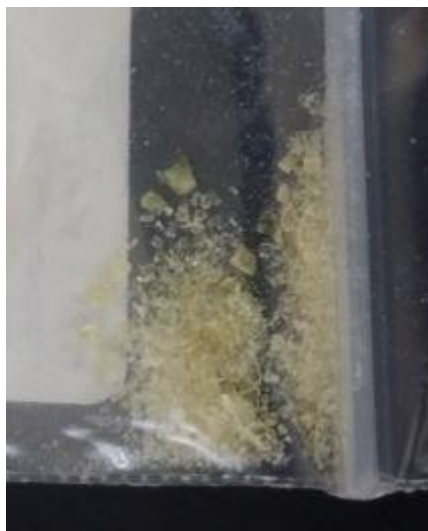
4.2 ΠΡΟΕΤΟΙΜΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΜΙΓΜΑΤΩΝ PNIPAAm-NEPOY

Στα πλαίσια της μεταπτυχιακής μελετήθηκε το θερμο-ανταποκρινόμενο πολυμερές PNIPAAm σε δύο μοριακά βάρη, $MW=6000g/mol$ και $MW=19300g/mol$. Τα υλικά συντέθηκαν από τον κ. Πίσπα και τους συνεργάτες του στο Ινστιτούτο Θεωρητικής και Φυσικής Χημείας (Ι.Θ.Φ.Χ) του Εθνικού Ίδρυματος Ερευνών (ΕΙΕ) (National Hellenic Research Foundation) με πολυμερισμό RAFT για τη σύνθεση καλά καθορισμένων ομοπολυμερών ή συμπολυμερών κατά συστάδες. Η μοριακή κατανομή βαρών για τα υλικά PNIPAAm, $Mw=6000 g/mol$ και PNIPAAm, $Mw=19300 g/mol$ είναι $Mw/Mn=1.12$ και $Mw/Mn=1.19$ αντίστοιχα.



Σχήμα 37. Σύνθεση του PNIPAAm.

Η μορφή των δειγμάτων PNIPAAm και των δυο μοριακών βαρών που παραλήφθηκε φαίνεται στη παρακάτω εικόνα.



Σχήμα 38. Δείγμα PNIPAAm.

Ως «native» αποκαλούνται τα δείγματα που επιλέγονται από τον πειραματιστή να μετρηθούν στην αρχική τους κατάσταση χωρίς καμία παρέμβαση. Τα υδατωμένα δείγματα επιτεύχθηκαν με 2 τρόπους.

Ο πρώτος, για μικρές υδατώσεις, ήταν να τοποθετηθούν μικρές ποσότητες του πολυμερούς σε ερμητικά σφραγισμένες γυάλες με διαλύματα κορεσμένων αλάτων (ξηραντήρες), τα οποία δημιουργούν μια επιθυμητή σχετική υγρασία (RH%) στο περιβάλλον της εκάστοτε γυάλας. (Υδάτωση από ατμούς).

Σε ό,τι αφορά τις μετρήσεις DRS, τα δείγματα, πριν μπουν στους ξηραντήρες, μορφοποιήθηκαν με τη χρήση υδραυλικής πρέσας σε δοκίμια μορφής pellet για την καλύτερη προσαρμογή τους στην κυψελίδα της πειραματικής διάταξης.

Ο δεύτερος τρόπος ήταν , για την επίτευξη πιο μεγάλων ποσοστών υδάτωσης, να παρασκευαστούν δείγματα με απλή ανάμιξη του πολυμερούς (bulk) και απιονισμένου νερού. Για την παρασκευή και συντήρηση των δειγμάτων μιγμάτων PNIPAAm-νερού ακολουθήθηκε συγκεκριμένο πρωτόκολλο. (Μίγματα πολυμερούς-νερού).

Έχοντας συγκεκριμένα ποσοστά υδάτωσης που έπρεπε να επιτευχθούν, η μάζα του πολυμερούς και το νερό για κάθε δείγμα υπολογίστηκαν με βάση την εξίσωση:

$$H_w = \frac{m_{water}}{m_{wetsample}}$$

Π.χ. Για $H_w=40\%$

$m_{polymer} = 0,6\chi$ και $m_{water} = 0,4\chi$ και με ζυγαριά ακριβείας μετράται η ποσότητα υλικού και νερού που θα χρειαστεί για την επίτευξη του επιθυμητού ποσοστού υδάτωσης.

Μετά την παρασκευή των μιγμάτων, επειδή το σύστημα δυσκολευόταν να βρεθεί σε κατάσταση ισορροπίας και να μην αναμιγνύεται με σχετική ευκολία, ειδικά στις χαμηλές υδατώσεις, έπρεπε να παραμείνει για 24 ώρες σε μηχανικό αναδευτήρα (incubator) και για τουλάχιστον 48 ώρες σε σταθερή χαμηλή θερμοκρασία (σε ψυγείο) για την περαιτέρω διευκόλυνση της διαλυτότητας του πολυμερούς στο νερό.

Για τη μέθοδο DRS δεν ήταν δυνατή μια τέτοια διαδικασία παρασκευής δειγμάτων, αφού το δείγμα τοποθετείται ανάμεσα στις πλάκες του πυκνωτή.

Τέλος, τα ξηρά δείγματα τοποθετήθηκαν σε φούρνο υπό κενό στους 90 °C για 24 ώρες.

Τα ποσοστά υδάτωσης που επιτεύχθηκαν για κάθε είδος μέτρησης υπολογίστηκαν ως εξής:

Πρέπει να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια των μετρήσεων παρατηρήθηκε πως το πολυμερές εμφάνιζε γρήγορη απώλεια του νερού που είχε απορροφήσει από τη στιγμή που αφαιρείτο από τους ξηραντήρες μέχρι να τοποθετηθεί στην κυψελίδα του οργάνου για τη μέτρηση. Επομένως, ενδέχεται να υπεισέρχεται υπολογιστικό σφάλμα

στη τιμή του κλάσματος νερού που υπολογίστηκε σε σχέση με το πραγματικό < 1%
Hw.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ

5.1. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ

Στη θεωρητική ανάλυση της μεθόδου διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης DSC στο κεφάλαιο 2 αναφέρθηκε ότι, με αυτή τη μέθοδο, μελετώνται μακροσκοπικά φαινόμενα όπως η κρυστάλλωση, η υαλώδη μετάβαση, η τήξη, και γενικά οποιοδήποτε θερμοδυναμικό φαινόμενο προκαλεί μεταβολή θερμοκρασίας στο υπό μελέτη υλικό και κατά συνέπεια μεταβολή στη ροή θερμότητας του. Για το συγκεκριμένο υλικό μελετάται και η θερμο-ανταποκρίσιμη συμπεριφορά, που επίσης προκαλεί μεταβολή στη ροή θερμότητας.

Όλες οι μετρήσεις DSC πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο θερμικής ανάλυσης του τομέα Φυσικής της σχολής ΣΕΜΦΕ του Ε.Μ.Π. με τη βοήθεια της συσκευής Q200 (TA Instruments). Δείγματα μάζας 1,5-7 mg τοποθετήθηκαν σε ερμητικώς κλειστές κυψελίδες αλουμινίου προκειμένου να επιτευχθεί καλή θερμική επαφή με τη συσκευή μέτρησης, καθώς και να αποφευχθεί η εξάτμιση του νερού. Μία κενή κυψελίδα χρησιμοποιήθηκε ως κυψελίδα αναφοράς και τα πειράματα διεξήχθησαν σε αδρανή ατμόσφαιρα αερίου αζώτου. Για τη βαθμονόμηση της συσκευής χρησιμοποιήθηκε Ίνδιο.

Να σημειωθεί ότι οι ειδικές αλουμινένιες κυψελίδες του Q200 που χρησιμοποιήθηκαν είναι της κατηγορίας low mass pan, κατάλληλες για δείγματα με πολύ μικρή μάζα, και παράλληλα επιτρέπουν στο δείγμα να είναι ερμητικά σφραγισμένο με hermetic lid, με αποτέλεσμα να υπάρχουν πιθανές αλλαγές στο ποσοστό υδάτωσης κατά τη μεταφορά του από το σημείο παρασκευής/αποθήκευσης έως την τοποθέτηση του στη συσκευή.

Σε όλα τα δείγματα που προήρθαν από τις γυάλες (υδάτωση με ατμούς) εφαρμόστηκε το ίδιο πρωτόκολλο μέτρησης, το οποίο ήταν το εξής:

- Ψύξη από τους 40°C έως τους -150 °C με ρυθμό 10K /min και παραμονή για 1 λεπτό.
- Θέρμανση έως τους 150°C με ρυθμό 10K /min και παραμονή για 1 λεπτό.
- Ψύξη έως τους -150°C με ρυθμό 10K /min και παραμονή για 1 λεπτό.
- Θέρμανση έως τους 150°C με ρυθμό 10K /min και παραμονή για 1 λεπτό.

Το δείγμα που μετρήθηκε ως ξηρό (dry), προέρχεται από ξήρανση σε φούρνο στους 150°C για 24 ώρες.

Για τα μίγματα PNIPAAm-νερού εφαρμόστηκε το παρακάτω πρωτόκολλο μέτρησης:

- Ψύξη από τους 40°C έως τους -150 °C με ρυθμό 10K /min και παραμονή για 1 λεπτό.
- Θέρμανση έως τους 90°C με ρυθμό 10K /min και παραμονή για 1 λεπτό.
- Ψύξη έως τους 10°C με ρυθμό 10K /min και παραμονή για 10 λεπτά.
- Θέρμανση έως τους 90°C με ρυθμό 10K /min και παραμονή για 1 λεπτό.

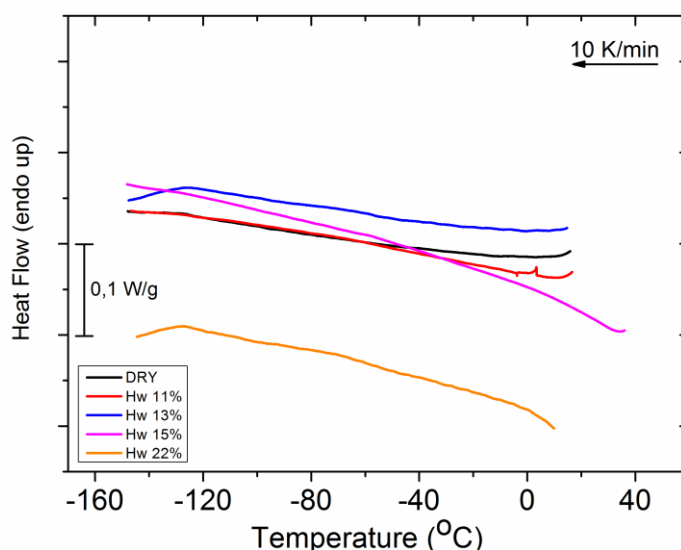
Η ανάλυση έγινε με τη χρήση του λογισμικού TA Universal Analysis και παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα που πρόέκυψαν από τα πειράματα.

ΥΔΑΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΞΗΡΑΝΤΗΡΕΣ

PNIPAAm, Mw=6000 g/mol

Ο πίνακας υδατώσεων των δειγμάτων με Mw=6000 g/mol είναι ο παρακάτω:

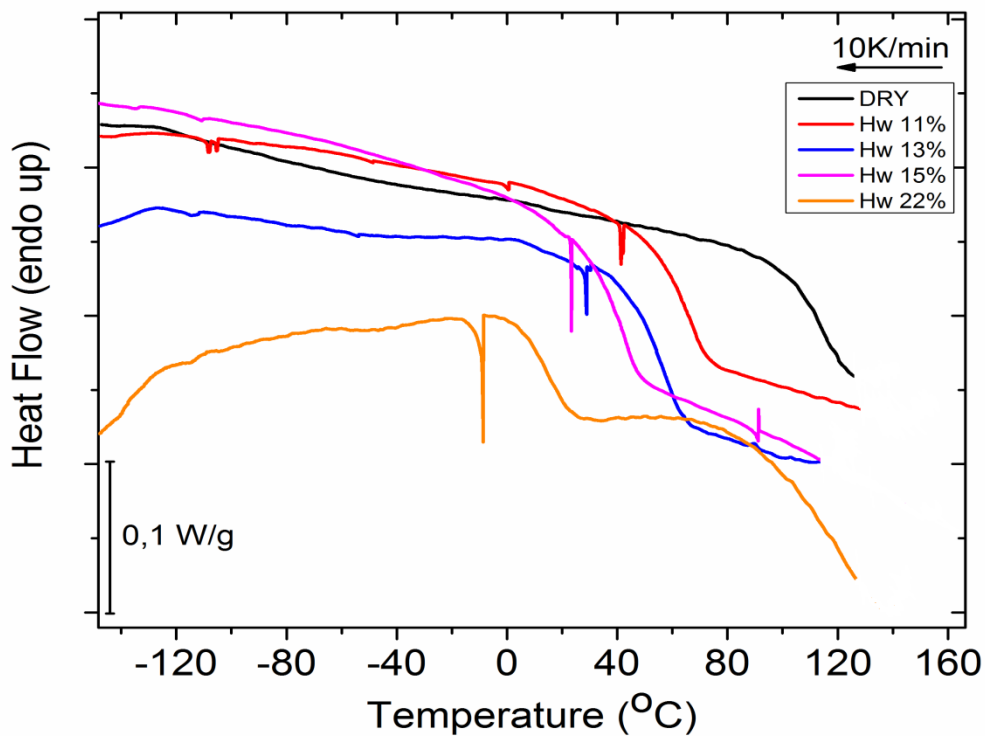
Sample name	Hw (wt%)
M6R33	11
M6R65	13
M6R85	15
M6R98	22



Διάγραμμα 1. Πρώτη ψύξη (1st cool), PNIPAAm, Mw=6000 g/mol .

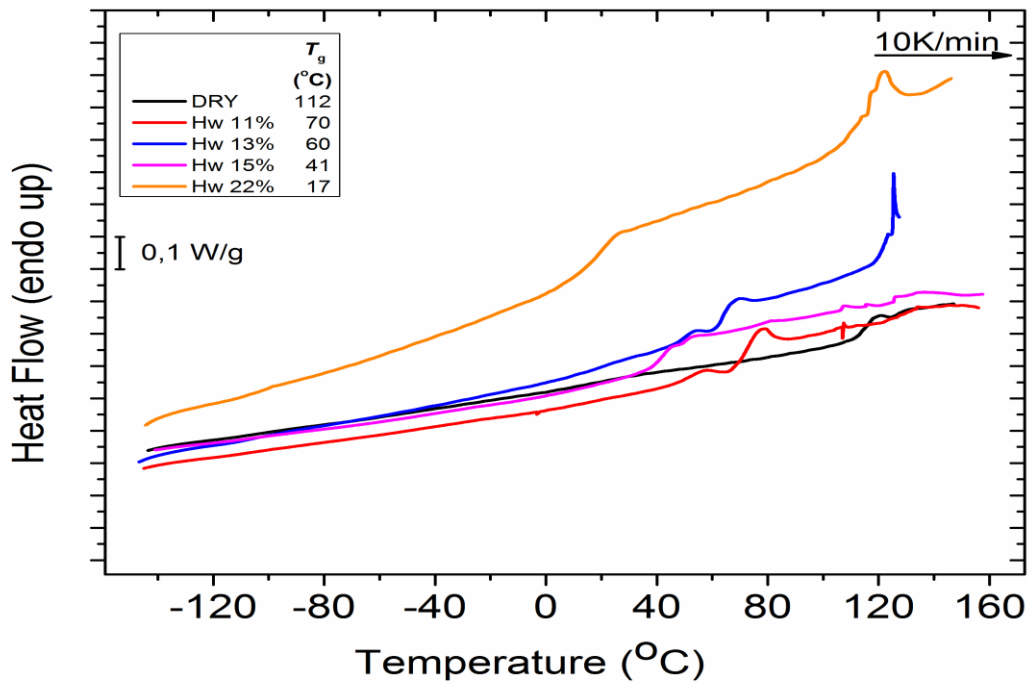
Στην πρώτη ψύξη του PNIPAAm, Mw=6000 g/mol δεν παρατηρείται κάτι αξιοσημείωτο. Αυτό είναι κάτι αναμενόμενο διότι σε τόσο χαμηλά ποσοστά υδάτωσης, δεν υπάρχουν αρκετά μόρια νερού ώστε να συγκεντρωθούν και να δημιουργήσουν κρυστάλλους. Το φαινόμενο της κρυστάλλωσης απαιτεί συνεργατική

κίνηση των μορίων νερού , κάτι που δεν υπάρχει σε τόσο χαμηλά ποσοστά. Τέτοια συμπεριφορά αναμένεται και κατά τη δεύτερη ψύξη που φαίνεται παρακάτω.

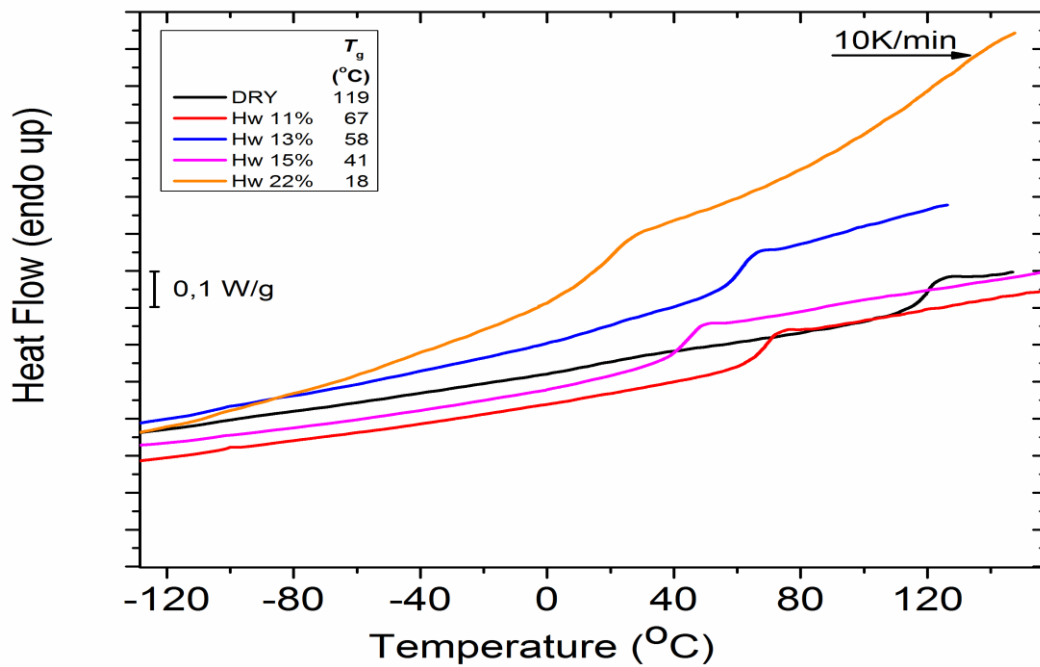


Διάγραμμα 2. Δεύτερη ψύξη (2nd cool), PNIPAAm, Mw=6000 g/mol .

Στο διάγραμμα 2 παρατηρείται η υαλώδης μετάβαση κατά την ψύξη και οι μικρές κορυφές που παρατηρούνται, το πιο πιθανό είναι να οφείλονται σε θορύβους στις πειραματικής διάταξης.



Διάγραμμα 3. Πρώτη θέρμανση (1st heat), PNIPAAm, $M_w=6000$ g/mol .



Διάγραμμα 4. Δεύτερη θέρμανση (2nd heat), PNIPAAm, $M_w=6000$ g/mol .

Στα διαγράμματα 3 και 4 καταγράφονται η υαλώδης μετάβαση για κάθε δείγμα. Τα «σκαλοπάτια» ήταν ευκρινή στη δεύτερη θέρμανση, αλλά όχι στην πρώτη παρά μόνο για τα δείγματα με Hw=15% Hw=22%, και ήταν δυνατή η μέτρηση της θερμοκρασίας της υαλώδης μετάβασης, καθώς επίσης και της θερμοχωρητικότητας ΔC_p .

Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

Sample name	Hw (wt%)	T_g (°C) 1 st heat	T_g (°C) 2 nd heat	ΔC_p (J/g °C) 1 st heat	ΔC_p (J/g °C) 2 nd heat
M6_DRY	-	112	119	0.45	0.5
M6R33	11	70	67	0.46	0.45
M6R65	13	60	58	0.61	0.66
M6R85	15	41	41	0.64	0.52
M6R98	22	17	18	0.6	0.61

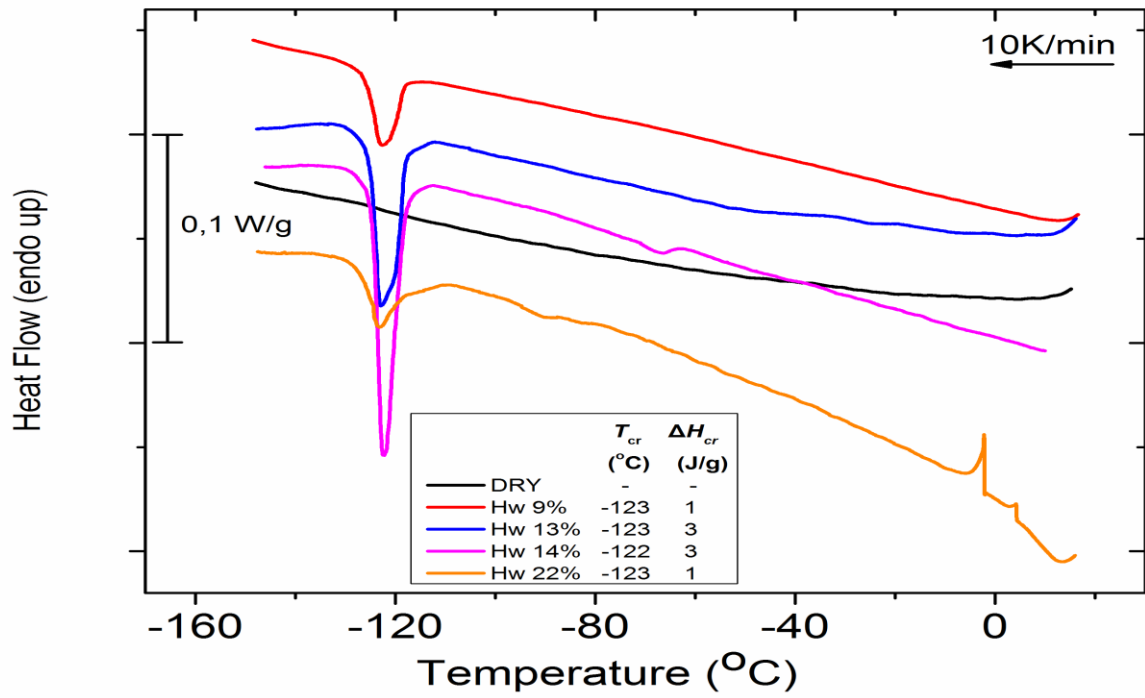
Καθώς αυξάνεται το ποσοστό υδάτωσης, η T_g μετακινείται σε χαμηλότερες τιμές. Αυτό συμβαίνει, γιατί το νερό δρα σαν πλαστικοποιητής στα υπόλοιπα δείγματα.

Την μεγαλύτερη τιμή την έχει το δείγμα M6_DRY, το οποίο είναι λογικό γιατί δεν περιέχει νερό. Η φύση του πλαστικοποιητή μπορεί να περιγραφεί γενικά ως ένα υλικό, που όταν προστεθεί στο πολυμερές αυξάνει τη κινητικότητα και την ευκαμψία της πολυμερικής αλυσίδας. Σε μοριακό επίπεδο, η πρόσθεση πλαστικοποιητή οδηγεί σε αύξηση του ελεύθερου χώρου που καταλαμβάνουν οι ενδο-μοριακές ενώσεις και μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα το σπάσιμο ή την δημιουργία συγκεκριμένων ενδο-πολυμερικών δεσμών, ανάλογα με το τί βοηθά την κινητικότητα της αλυσίδας. Όλα τα παραπάνω οδηγούν σε μείωση της T_g . Η αύξηση της κινητικότητας της αλυσίδας μεταφράζεται σαν αύξηση της μεταβολής της θερμοχωρητικότητας υπό σταθερή πίεση, ΔC_p μιας και αυτό το μέγεθος εκφράζει την κινητικότητα και τους βαθμούς ελευθερίας της αλυσίδας.

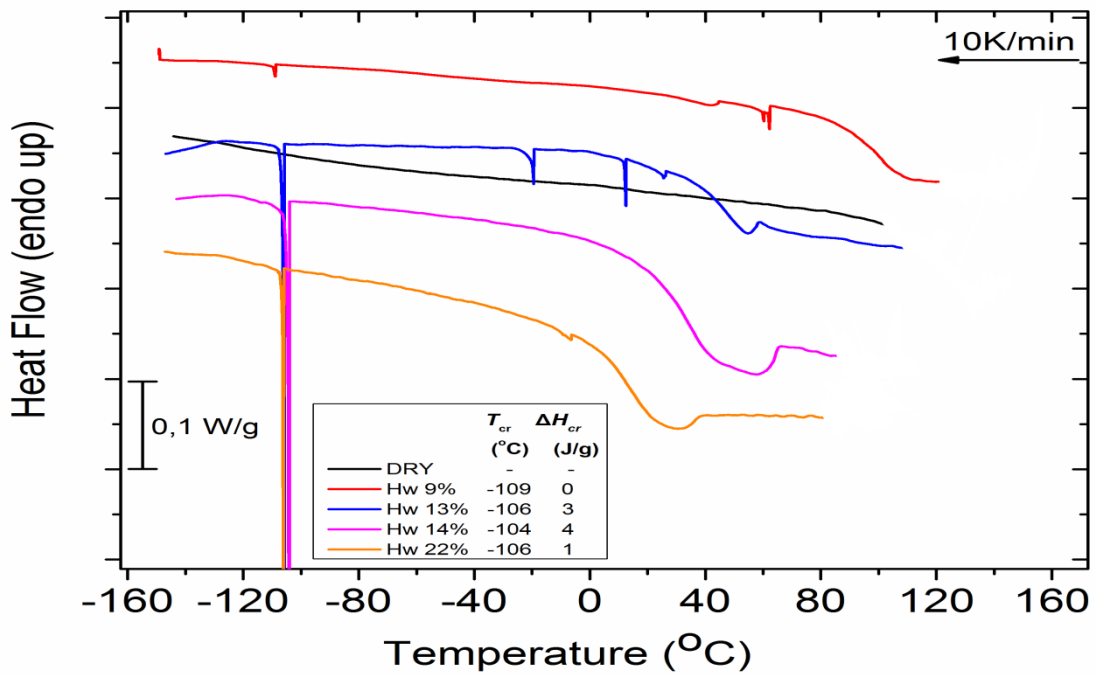
PNIPAAm, Mw=19300 g/mol

Ο πίνακας υδατώσεων των δειγμάτων με Mw=19300 g/mol είναι ο παρακάτω:

Sample name	Hw (wt%)
M19R33	14
M19R65	16
M19R85	20
M19R98	33

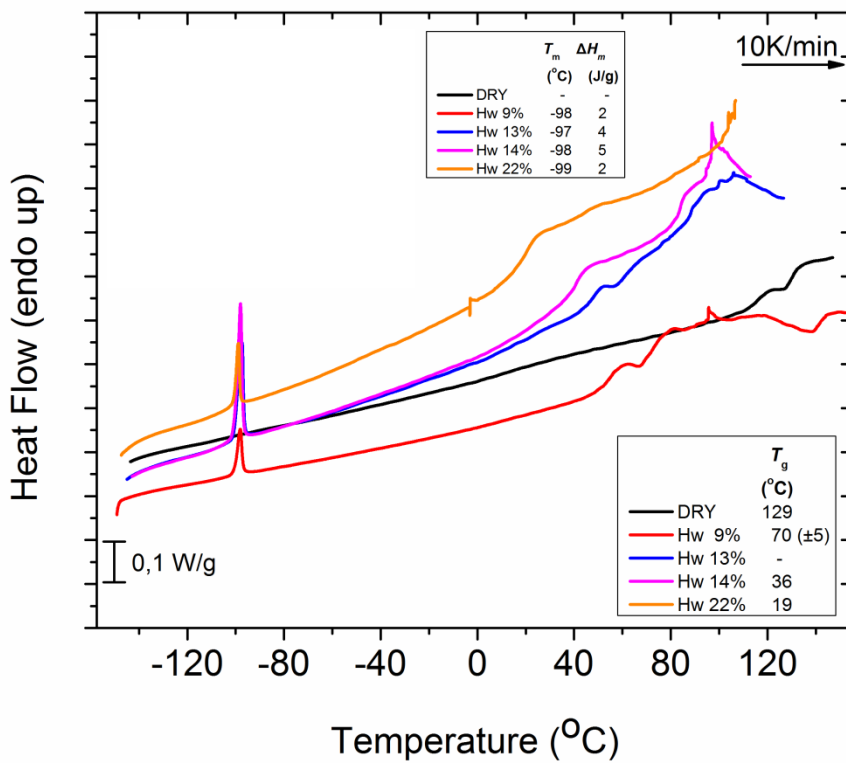


Διάγραμμα 5. Πρώτη ψύξη (1st cool), PNIPAAm, Mw=19300 g/mol.

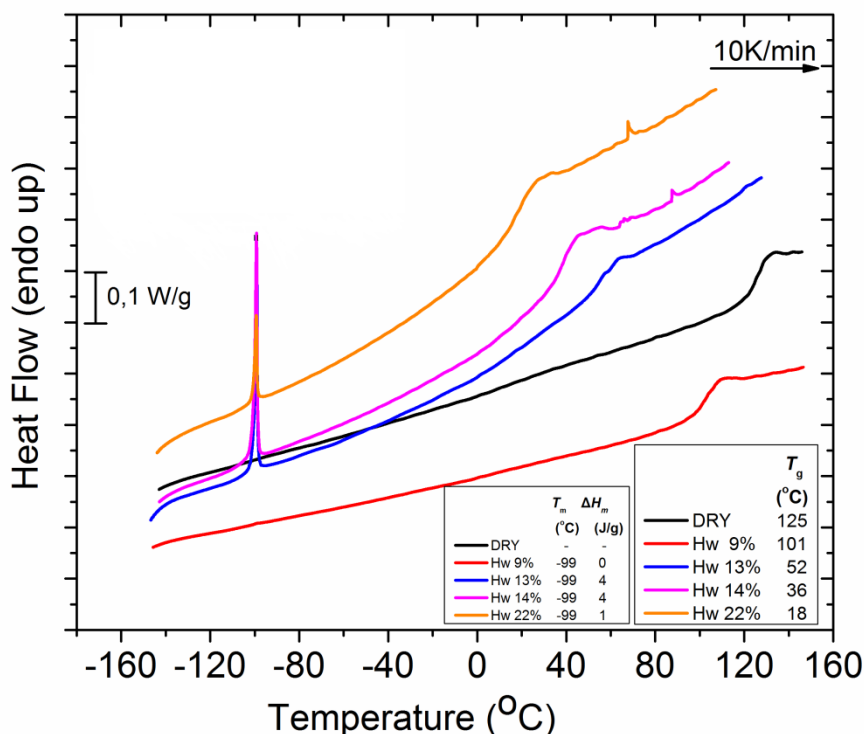


Διάγραμμα 6. Δεύτερη ψύξη (2nd cool), PNIPAAm, Mw=19300 g/mol.

Στο διαγράμματα της πρώτης ψύξης δεν παρατηρείται κάποια μετάβαση, όπως συμβαίνει και με το αντίστοιχο διάγραμμα για το PNIPAAm, $M_w=6000$ g/mol. Στο διάγραμμα 6 παρατηρείται η υαλώδης μετάβαση κατά την ψύξη. Έχουν καταγραφεί για όλα τα υδατωμένα δείγματα κορυφές, οι οποίες μπορεί να οφείλονται είτε σε πιθανές προσμίξεις, είτε σε κάποια μετάβαση του υλικού, η όποια είναι προς διερεύνηση.



Διάγραμμα 7. Πρώτη θέρμανση (1st heat), PNIPAAm, $M_w=19300$ g/mol.



Διάγραμμα 8. Δεύτερη θέρμανση (2nd heat), PNIPAAm, Mw=19300 g/mol.

Κατά την πρώτη και δεύτερη θέρμανση παρατηρήθηκε η υαλώδης μετάβαση για όλα τα δείγματα, υδατωμένα και μη. Η T_g για το DRY δείγμα είναι στους 129 °C (1st heat) και 125 °C (2nd heat), τιμή που προσεγγίζει το βιβλιογραφικό εύρος τιμών για την υαλώδη μετάβαση του PNIPAAm.^[24]

Επίσης καθώς αυξάνεται το ποσοστό υδάτωσης στο PNIPAAm, Mw=19300 g/mol, η τιμή της T_g μειώνεται για τους ίδιους ακριβώς λόγους που παρατηρήθηκε αυτή η μείωση για τα δείγματα του PNIPAAm, Mw=6000 g/mol. Η αύξηση του νερού στα δείγματα, αύξησε και το ρόλο του νερού ως πλαστικοποιητής.

Στα δείγματα M19R33 (Hw 9%) και M19R65 (Hw 13%) ήταν αρκετά δύσκολο να υπολογιστεί μια αξιόπιστη τιμή για τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης. Για το λόγο αυτό, η τιμή του δείγματος M19R33 (Hw 9%) έχει μεγάλο πειραματικό σφάλμα (± 5 °C), ενώ για το δείγμα M19R65 (Hw 13%) το «σκαλοπάτι» της μετάβασης δεν ήταν ευκρινές και ήταν αδύνατο να υπολογιστεί τιμή για την T_g και κατά συνέπεια τη ΔC_p .

Ακόμη, κατά τη θέρμανση των δύο κύκλων παρατηρήθηκαν κορυφές σε όλα τα δείγματα εκτός του δείγματος DRY σε εύρος -97 °C - -99 °C. Ίσως οφείλεται σε κάποια αλκοόλη, είναι ακόμη όμως ένα ζήτημα προς διερεύνηση.

Ο συγκεντρωτικός πίνακας για τη θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και της μεταβολής της ειδικής θερμότητας κατά την υαλώδη μετάβαση παρατίθεται παρακάτω:

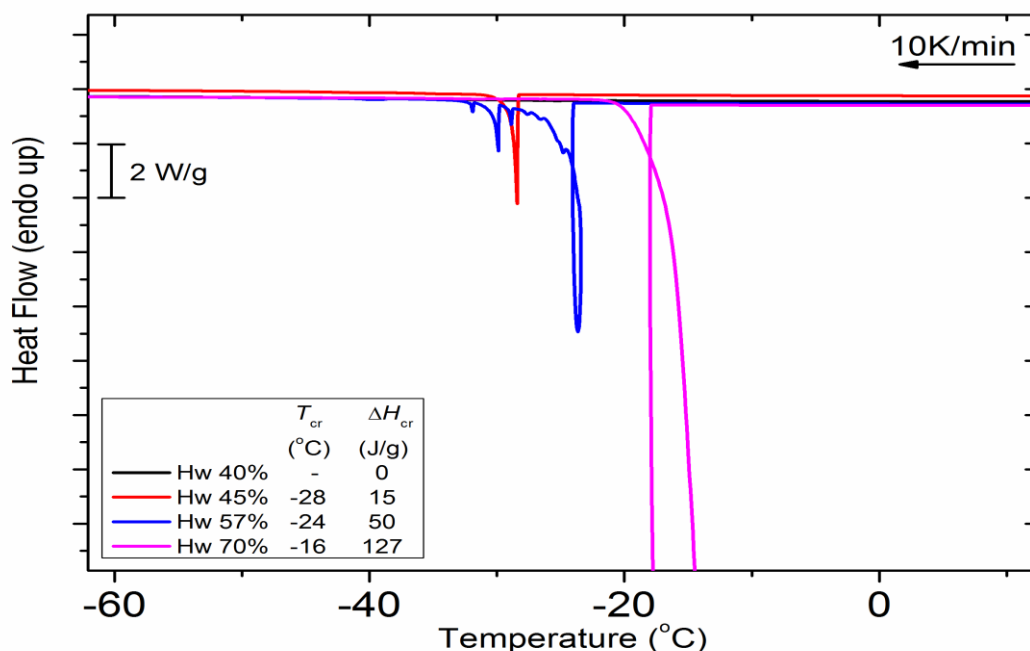
Sample name	Hw (wt%)	T_g ($^{\circ}\text{C}$) 1 st heat	T_g ($^{\circ}\text{C}$) 2 nd heat	ΔC_p ($\text{J/g } ^{\circ}\text{C}$) 1 st heat	ΔC_p ($\text{J/g } ^{\circ}\text{C}$) 2 nd heat
M19_DRY	-	129	125	0.55	0.55
M19R33	9	70(\pm 5)	101	-	0.44
M19R65	13	-	52	-	0.38
M19R85	14	36	36	0.65(\pm 0,05)	0.74(\pm 0,05)
M19R98	22	19	18	0.60(\pm 0,05)	0.61

ΥΔΑΤΩΣΕΙΣ ΜΙΓΜΑΤΩΝ PNIPAAm- ΝΕΡΟΥ

PNIPAAm, $M_w=6000$ g/mol

Ο πίνακας υδατώσεων των δειγμάτων με $M_w=6000$ g/mol είναι ο παρακάτω:

Sample name	Hw (wt%)
M6Hw40	40
M6Hw50	45
M6Hw60	57
M6Hw70	70



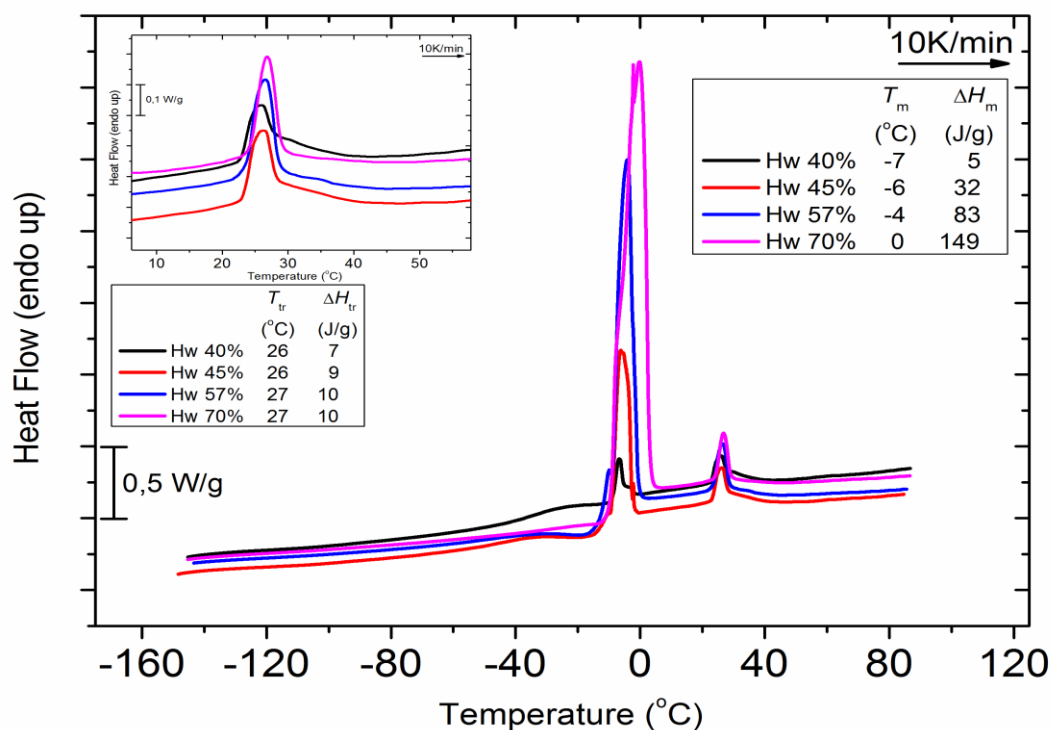
Διάγραμμα 9. Πρώτη ψύξη (1st cool), PNIPAAm, $M_w=6000$ g/mol.

Στο διάγραμμα 9 απεικονίζεται η κρυστάλλωση κατά την ψύξη. Λόγω αδυναμίας της συσκευής να διατηρήσει την ισορροπία στο θάλαμο δοκιμίων σε μία τόσο απότομη αλλαγή, παρουσιάζει «αύξηση» της θερμοκρασίας παρά το γεγονός ότι το σύστημα βρίσκεται υπό ψύξη. Αυτό είναι ένα έντονο εξώθερμο φαινόμενο που όμως δεν επηρεάζει τη εκτίμηση της θερμοκρασίας T_{cr} και της ενθαλπίας κρυστάλλωσης ΔH_{cr} .

Με την προσθήκη νερού στα δείγματα η T_{cr} καταγράφηκε σε υψηλότερες θερμοκρασίες και η ενθαλπία αυξήθηκε σε πολύ μεγάλο βαθμό, από 15 J/g σε 127 J/g.

Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (κατά τη ψύξη) αυξάνεται με το ποσοστό υδάτωσης, γιατί όσα περισσότερα μόρια νερού στο σύστημα, τόσο καλύτερης ποιότητας κρύσταλλοι δημιουργούνται, πράγμα το οποίο παρατηρείται πρακτικά σαν κρυστάλλωση σε υψηλότερη θερμοκρασία.

Από όλα τα δείγματα, κρυστάλλωση κατά την ψύξη δεν παρουσίασε μόνο το δείγμα με Hw 40%. Στο δείγμα Hw=45% η κορυφή παρουσιάστηκε σε θερμοκρασία $T_{cr} = -28 \text{ }^\circ\text{C}$ με $\Delta H_{cr} = 15 \text{ J/g}$. Στα επόμενα δείγματα με Hw=57% και Hw=70% η κορυφή παρουσιάστηκε σε θερμοκρασία $T_{cr} = -24 \text{ }^\circ\text{C}$ με $\Delta H_{cr} = 50 \text{ J/g}$ και $T_{cr} = -16 \text{ }^\circ\text{C}$ με $\Delta H_{cr} = 127 \text{ J/g}$ αντίστοιχα.



Διάγραμμα 10. Πρώτη θέρμανση (1st heat), PNIPAAm, Mw=6000 g/mol .

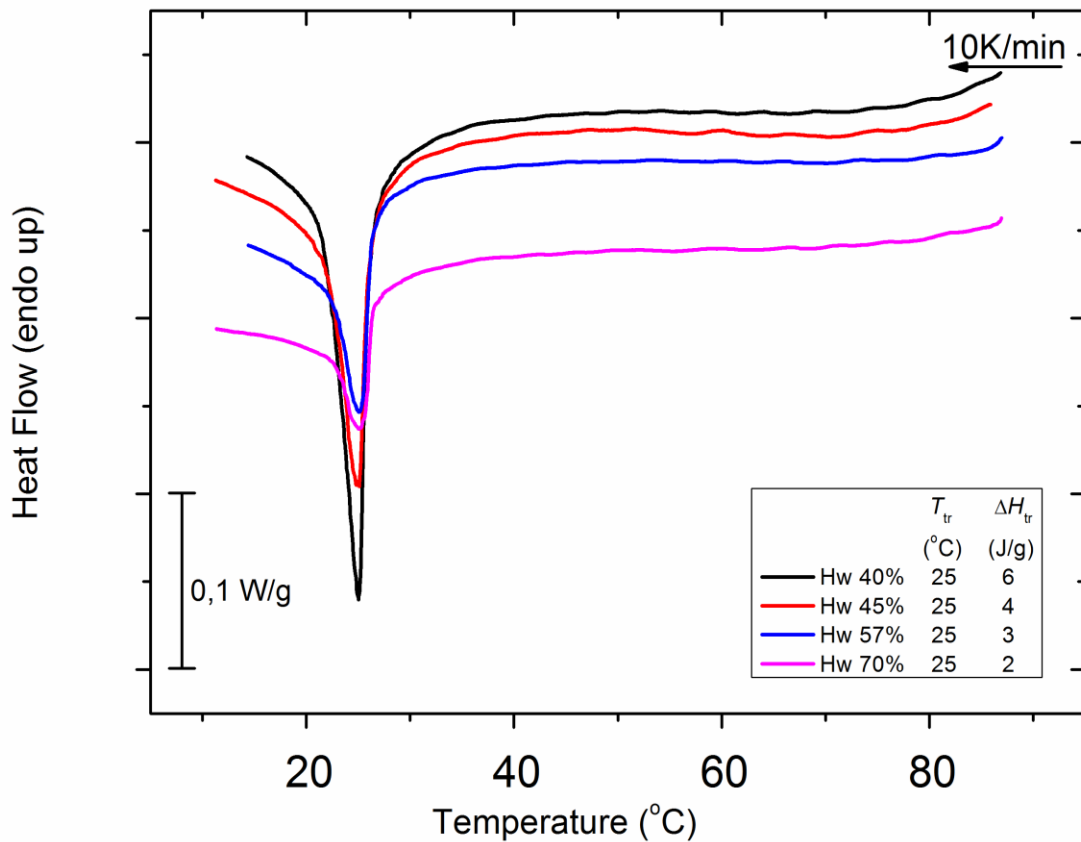
Στο διάγραμμα 10 αν και παρατηρείται υαλώδης μετάβαση, τα «σκαλοπάτια» της, για να μπορεί να είναι αξιόπιστη η τιμή που θα μετρηθεί, έπρεπε να φαίνονταν ολόκληρα κάτι που δεν συμβαίνει. Μόνο για το δείγμα με Hw 40% ήταν δυνατό να μετρηθεί η T_g με τιμή $-39\text{ }^\circ\text{C}$ και η $\Delta C_p=0,28\text{ J/g }^\circ\text{C}$.

Στο ίδιο διάγραμμα παρατηρείται και η θερμοκρασία τήξης για όλα τα δείγματα. Η θερμοκρασία τήξης T_m αυξάνεται με το ποσοστό υδάτωσης για τον ίδιο λόγο που αυξάνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Όπως ακριβώς καλύτερης ποιότητας κρύσταλλοι θα δημιουργηθούν σε υψηλότερη θερμοκρασία, έτσι και αυτοί οι κρύσταλλοι θα τηχθούν σε υψηλότερη θερμοκρασία.

Πράγματι, για Hw 40% η T_m έχει τιμή $-7\text{ }^\circ\text{C}$ και ενθαλπία τήξης $\Delta H_m=5\text{ J/g}$, για Hw 45% η $T_m=-6\text{ }^\circ\text{C}$ και $\Delta H_m=32\text{ J/g}$, για Hw 57% η $T_m=-4\text{ }^\circ\text{C}$ και $\Delta H_m=83\text{ J/g}$ και για Hw 70% οι τιμές είναι $T_m=0\text{ }^\circ\text{C}$ και $\Delta H_m=149\text{ J/g}$.

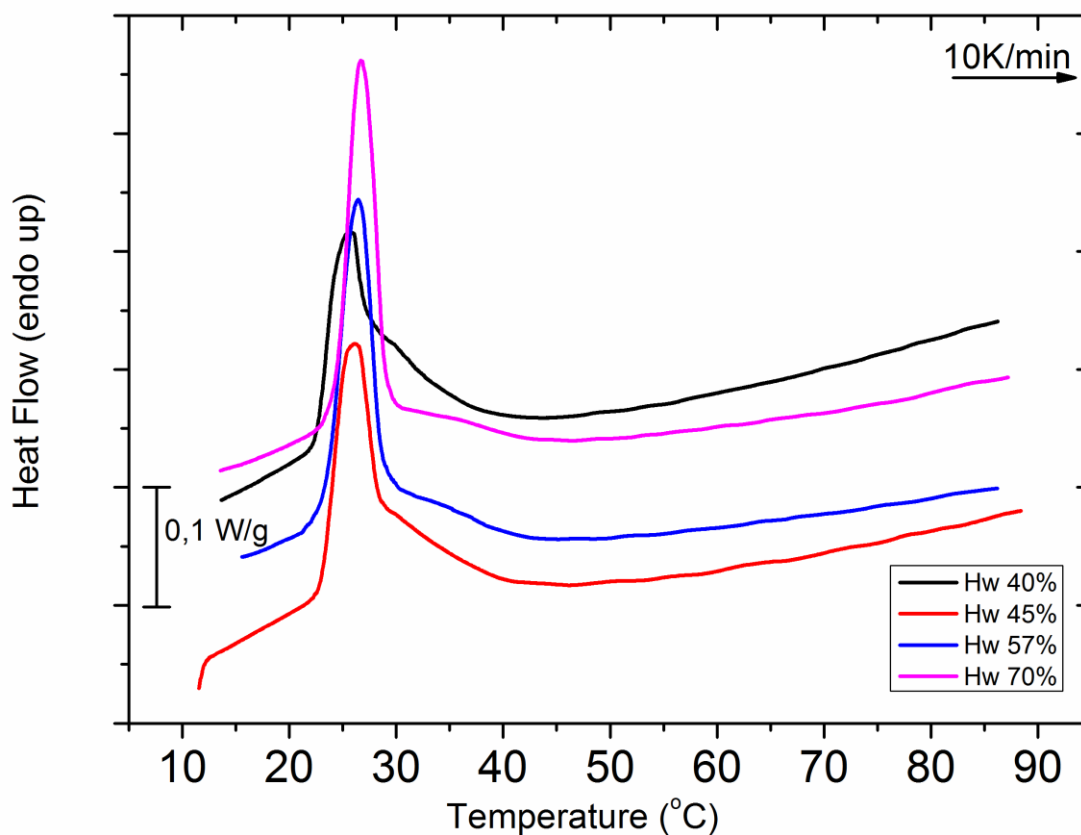
Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα των τιμών για τις μεταβολές της ενθαλπίας από την τήξη και την κρυστάλλωση δεν θεωρούνται αυστηρά σωστές, διότι τα όρια έναρξης και λήξης του φαινομένου δεν ήταν ευδιάκριτα ώστε να επιτρέπουν σαφή καθορισμό του εμβαδού της αντίστοιχης κορυφής. Το σφάλμα για τη θερμοκρασία είναι $< 1\text{ }^\circ\text{C}$ και για την ενθαλπία είναι 1 J/g .

Ακολουθώντας την αύξηση της θερμοκρασίας στο διάγραμμα 10, παρατηρείται για πρώτη φορά στα δείγματα αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας η θερμοαποκρινόμενη μετάβαση του PNIPAAm και του νερού. Η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται έχει σταθερή τιμή για τα δείγματα μιγμάτων PNIPAAm-νερού M6Hw40 (Hw=40%) και M6Hw50 (Hw=45%) και είναι $T_{tr}=26\text{ }^\circ\text{C}$. Για τα δείγματα μιγμάτων PNIPAAm-νερού M6Hw60 (Hw=57%) και M6Hw70 (Hw=70%) καταγράφηκε ότι έχει αυξηθεί κατά $1\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{tr}=27\text{ }^\circ\text{C}$. Η τιμή της ενθαλπίας της θερμοαποκρινόμενης μετάβασης αυξάνεται καθώς το ποσοστό υδάτωσης αυξάνεται. Από $\Delta H_{tr}=7\text{ J/g}$ για το δείγμα M6Hw40 (Hw=40%) καταλήγει να φτάσει $\Delta H_{tr}=10\text{ J/g}$ για το δείγμα M6Hw70 (Hw=70%).



Διάγραμμα 11. Δεύτερη ψύξη (2nd cool), PNIPAAm, $M_w=6000$ g/mol .

Η θερμοαποκρινόμενη μετάβαση του PNIPAAm και του νερού καταγράφηκε και κατά την ψύξη και παρουσιάζεται στο διάγραμμα 11. Η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται έχει σταθερή τιμή για όλα τα δείγματα μιγμάτων PNIPAAm-νερού και είναι $T_{tr}=25^{\circ}\text{C}$, τιμή χαμηλότερη σε σχέση με τις τιμές που καταγράφηκαν κατά τη θέρμανση. Η τιμή της ενθαλπίας της θερμοαποκρινόμενης μετάβασης κατά την ψύξη μειώνεται καθώς το ποσοστό υδάτωσης αυξάνεται. Από $\Delta H_{tr}=6\text{J/g}$ για το δείγμα M6Hw40 (Hw=40%) καταλήγει να φτάσει $\Delta H_{tr}=2\text{J/g}$ για το δείγμα M6Hw70 (Hw=70%).



Διάγραμμα 12. Δεύτερη θέρμανση (2nd heat), PNIPAAm, Mw=6000 g/mol .

Η κορυφή της θερμοαποκρινόμενης μετάβασης κατά τη δεύτερη θέρμανση ταυτίζεται απόλυτα με την αντίστοιχη κορυφή της θερμοαποκρινόμενης μετάβασης κατά την πρώτη θέρμανση για όλα τα δείγματα. Είναι λογικό και αναμενόμενο, διότι το καπάκι των καψιδίων που χρησιμοποιήθηκε είναι hermetic lid. Οι τιμές που υπολογίστηκαν για τον παρακάτω πίνακα είναι από της πρώτης θέρμανσης.

Παρακάτω δίδονται οι συγκεντρωτικοί πίνακες για τα μίγματα PNIPAAm-νερού με PNIPAAm, Mw=6000 g/mol.

Sample name	Hw (wt%)	T_{cr} (°C) 1 st cool	ΔH_{cr} (J/g) 1 st cool	T_m (°C) 1 st heat	ΔH_m (J/g) 1 st heat
M6Hw40	40	-	0	-7	5
M6Hw50	45	-28	15	-6	32
M6Hw60	57	-24	50	-4	83
M6Hw70	70	-16	127	0	149

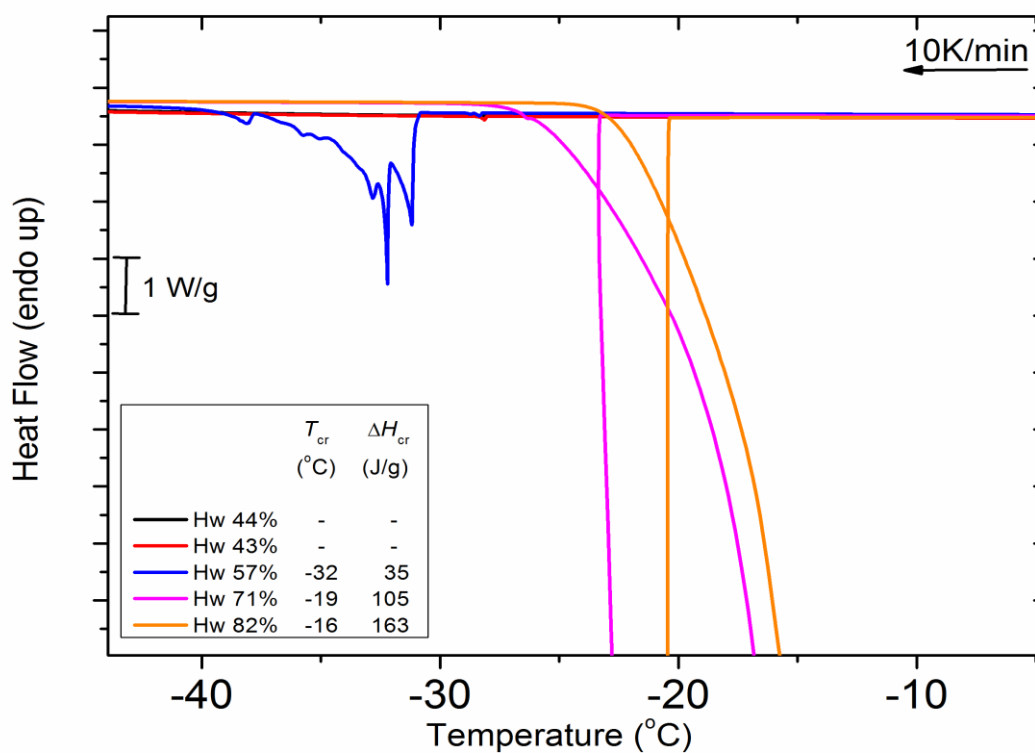
Ο πίνακας για τη θερμοαποκρινόμενη μετάβαση είναι ο παρακάτω:

Sample name	Hw (wt%)	T_{tr} (°C) 1 st heat	ΔH_{tr} (J/g) 1 st heat	T_{tr} (°C) 2 nd cool	ΔH_{tr} (J/g) 2 nd cool
M6Hw40	40	26	7	25	6
M6Hw50	45	26	9	25	4
M6Hw60	57	27	10	25	3
M6Hw70	70	27	10	25	2

PNIPAAm, $M_w=19300$ g/mol

Ο πίνακας υδατώσεων των δειγμάτων με $M_w=19300$ g/mol είναι ο παρακάτω:

Sample name	Hw (wt%)
M19Hw40	44
M19Hw50	43
M19Hw60	57
M19Hw70	71
M19Hw85	82



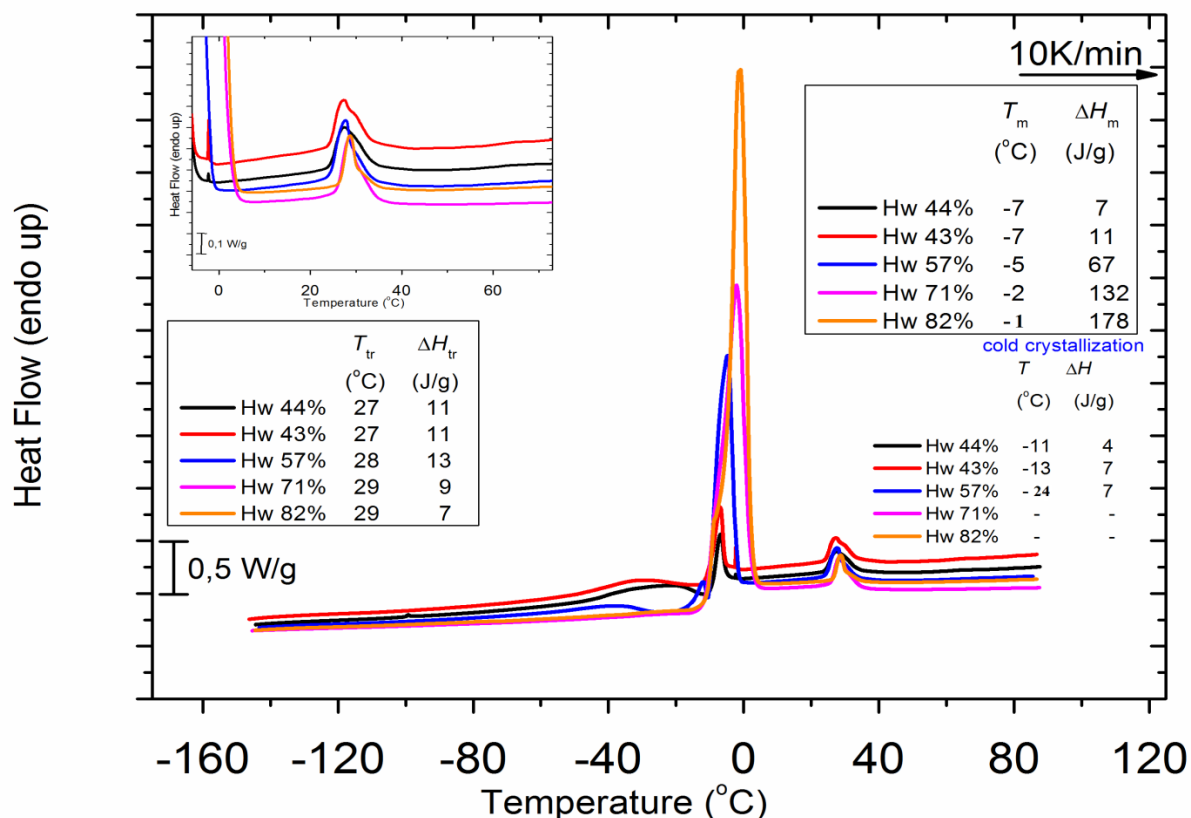
Διάγραμμα 13. Πρώτη ψύξη (1st cool), PNIPAAm, $M_w=19300$ g/mol.

Στο διάγραμμα 13 παρουσιάζεται η κρυστάλλωση κατά την ψύξη για το PNIPAAm, Mw=193000 g/mol.

Και για τα δείγματα των μιγμάτων PNIPAAm-νερού με Mw=193000 g/mol, λόγω αδυναμίας της συσκευής να διατηρήσει την ισορροπία στο θάλαμο δοκιμών σε μία τόσο απότομη αλλαγή, παρουσιάζει «αύξηση» της θερμοκρασίας παρά το γεγονός ότι το σύστημα βρίσκεται υπό ψύξη.

Με την προσθήκη νερού στα δείγματα η T_{cr} καταγράφτηκε σε υψηλότερες θερμοκρασίες και η ενθαλπία αυξήθηκε σε πολύ μεγάλο βαθμό, από 35J/g σε 163 J/g.

Από όλα τα δείγματα, κρυστάλλωση κατά την ψύξη δεν παρουσίασαν τα δείγματα M19Hw40 με Hw 44% και M19Hw50 με Hw=43%. Στο δείγμα M19Hw60 με Hw=57% η κορυφή παρουσιάστηκε σε θερμοκρασία $T_{cr} = -32\text{ }^{\circ}\text{C}$ με $\Delta H_{cr} = 35\text{ J/g}$. Στα επόμενα δείγματα με Hw=71% και Hw=82% η κορυφή παρουσιάστηκε σε θερμοκρασία $T_{cr} = -19\text{ }^{\circ}\text{C}$ με $\Delta H_{cr} = 105\text{ J/g}$ και $T_{cr} = -16\text{ }^{\circ}\text{C}$ με $\Delta H_{cr} = 163\text{ J/g}$ αντίστοιχα.



Διάγραμμα 14. Πρώτη θέρμανση (1st heat), PNIPAAm, Mw=19300 g/mol.

Στο διάγραμμα 14 αν και παρατηρείται υαλώδης μετάβαση, τα «σκαλοπάτια» της, για να είναι δυνατή μία αξιόπιστη τιμή που θα μετρηθεί, έπρεπε να φαίνονταν ολόκληρα κάτι που δεν συμβαίνει. Μόνο για το πρώτο δείγμα Hw 44% ήταν δυνατό να μετρηθεί η T_g με τιμή $-42\text{ }^\circ\text{C}$ και η $\Delta C_p=0,4\text{ J/g }^\circ\text{C}$.

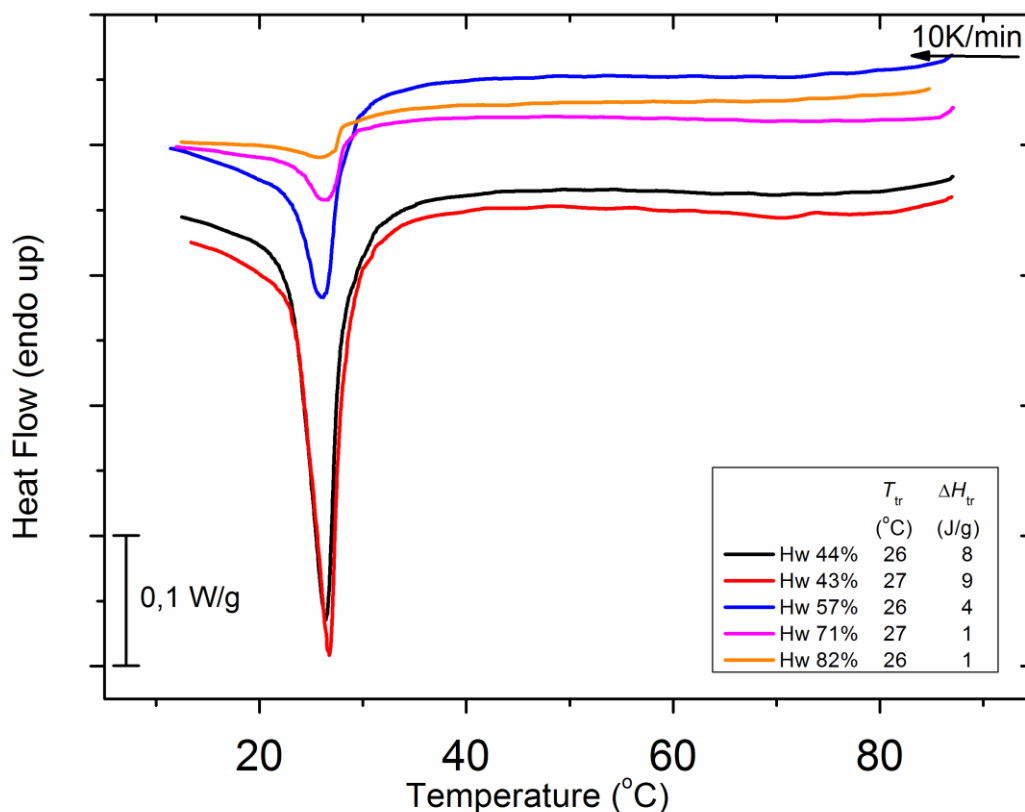
Τα δείγματα με Hw 44%, Hw 43% και Hw 57% παρουσιάζουν ψυχρή κρυστάλλωση. Η ψυχρή κρυστάλλωση εμφανίζεται σε σχετικά χαμηλά ποσοστά υδάτωσης όπου αφενός δεν υπάρχουν αρκετά μόρια νερού ώστε να συγκεντρωθούν και να δημιουργήσουν κρυστάλλους, αφετέρου δεν έχει δοθεί στο σύστημα αρκετός χρόνος για να αναπτυχθούν κρύσταλλοι κατά τη ψύξη. Περνώντας σε υψηλότερες θερμοκρασίες, το δείγμα αποκτά περισσότερη κινητική ενέργεια, καθιστώντας πλέον εφικτή τη κρυστάλλωση του νερού. Παρακάτω δίνεται ο πίνακας με τις τιμές για τα δείγματα που παρουσιάζουν ψυχρή κρυστάλλωση.

Sample name	Hw (wt%)	T_{Cr} ($^\circ\text{C}$) 1 st heat	ΔH_{Cr} (J/g) 1 st heat
M19Hw40	40	-11	4
M19Hw50	45	-13	7
M19Hw60	57	-24	7

Στο ίδιο διάγραμμα παρατηρείται και η θερμοκρασία τήξης T_m για όλα τα δείγματα. Η θερμοκρασία τήξης T_m αυξάνεται με το ποσοστό υδάτωσης για τον ίδιο λόγο που αυξάνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης, όπως εξηγήθηκε και για τα μίγματα PNIPAAm, $M_w=6000\text{ g/mol}$.

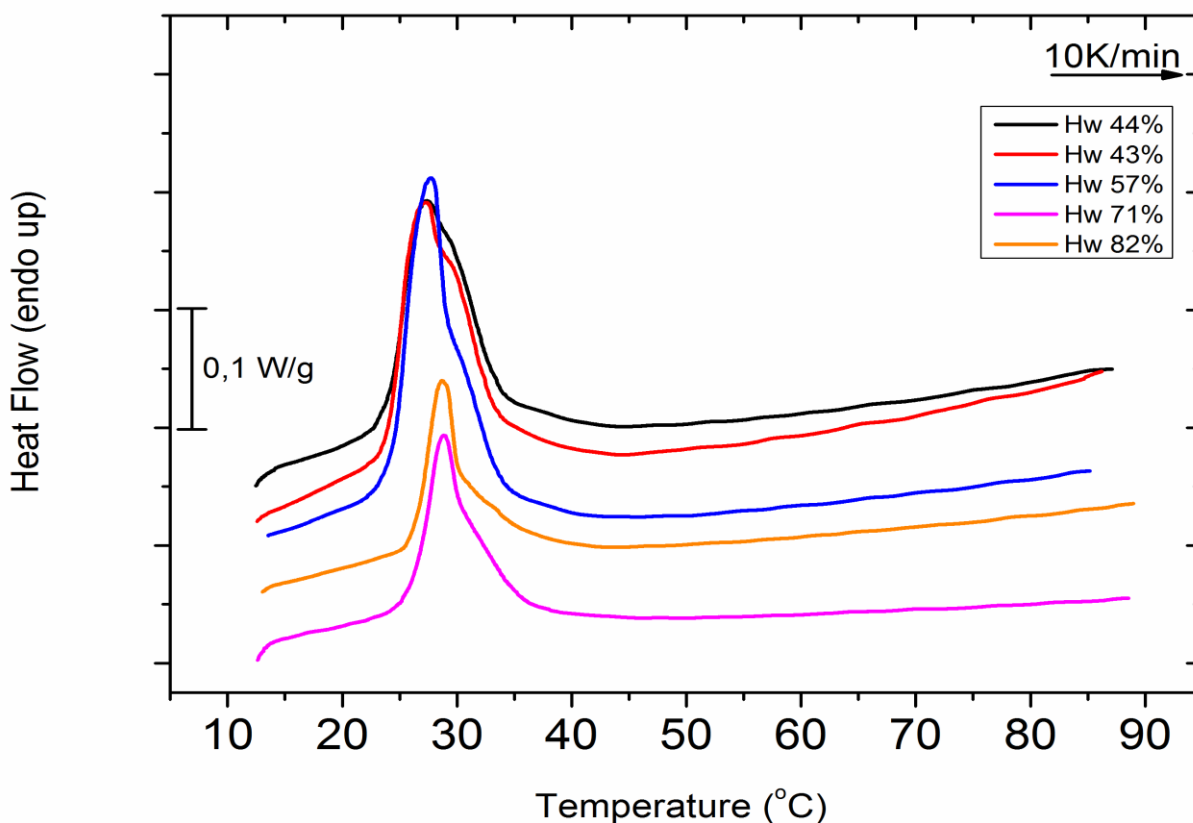
Πράγματι, για Hw 44% η T_m έχει τιμή $-7\text{ }^\circ\text{C}$ και ενθαλπία τήξης $\Delta H_m=7\text{ J/g}$, για Hw 43% η $T_m= -7\text{ }^\circ\text{C}$ και $\Delta H_m=11\text{ J/g}$, για Hw 57% η $T_m= -5\text{ }^\circ\text{C}$ και $\Delta H_m=67\text{ J/g}$, για Hw 57% η $T_m= -2\text{ }^\circ\text{C}$ και $\Delta H_m=132\text{ J/g}$ και για Hw 82% οι τιμές είναι $T_m= -1\text{ }^\circ\text{C}$ και $\Delta H_m=178\text{ J/g}$.

Ακολουθώντας την αύξηση της θερμοκρασίας στο διάγραμμα 12, παρατηρείται η θερμοαποκρινόμενη μετάβαση του PNIPAAm και του νερού. Η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται έχει σταθερή τιμή για τα δείγματα μιγμάτων PNIPAAm-νερού M6Hw40 (Hw=44%) και M6Hw50 (Hw=43%) και είναι $T_{tr}=27^\circ\text{C}$. Για το δείγμα M6Hw60 (Hw=57%) έχει αυξηθεί κατά 1°C . Τέλος, για τα δείγματα μιγμάτων PNIPAAm-νερού M6Hw70 (Hw=71%) και M6Hw80 (Hw=82%) καταγράφηκε ότι έχει αυξηθεί κατά 1°C ακόμα και έχει τιμή $T_{tr}=29^\circ\text{C}$. Η τιμή της ενθαλπίας της θερμοαποκρινόμενης μετάβασης μειώνεται καθώς το ποσοστό υδάτωσης αυξάνεται. Από $\Delta H_{tr}=11\text{ J/g}$ για το δείγμα M6Hw40 (Hw=44%) καταλήγει να φτάσει $\Delta H_{tr}=7\text{ J/g}$ για το δείγμα M6Hw80 (Hw=82%).



Διάγραμμα 15. Δεύτερη ψύξη (2nd cool), PNIPAAm, $M_w=19300$ g/mol .

Η θερμοαποκρινόμενη μετάβαση του PNIPAAm και του νερού καταγράφηκε και κατά την ψύξη και παρουσιάζεται στο διάγραμμα 15. Η θερμοκρασία στην οποία παρατηρείται κυμαίνεται μεταξύ $T_{tr}=26^\circ\text{C}$ και $T_{tr}=27^\circ\text{C}$ τιμές χαμηλότερες κατά 1°C σε σχέση με τις τιμές που καταγράφηκαν κατά τη θέρμανση. Η τιμή της ενθαλπίας της θερμοαποκρινόμενης μετάβασης κατά την ψύξη μειώνεται καθώς το ποσοστό υδάτωσης αυξάνεται. Από $\Delta H_{tr}=8\text{J/g}$ για το δείγμα M6Hw40 (Hw=44%) καταλήγει να φτάσει $\Delta H_{tr}=1\text{J/g}$ για το δείγμα M6Hw80 (Hw=82%).



Διάγραμμα 16. Δεύτερη θέρμανση (2nd heat), PNIPAAm, Mw=19300 g/mol.

Η κορυφή της θερμοαποκρινόμενης μετάβασης κατά τη δεύτερη θέρμανση ταυτίζεται απόλυτα με την αντίστοιχη κορυφή της θερμοαποκρινόμενης μετάβασης κατά την πρώτη θέρμανση για όλα τα δείγματα, όπως συνέβη και με τα μίγματα PNIPAAm, Mw=6000g/mol. Και σε αυτή την περίπτωση οι τιμές για την T_{tr} και την ΔH_{tr} υπολογίστηκαν από το διάγραμμα της πρώτης θέρμανσης.

Παρακάτω δίδονται οι συγκεντρωτικοί πίνακες για τα μίγματα PNIPAAm-νερού με PNIPAAm, Mw=19300 g/mol.

Sample name	Hw (wt%)	T_{cr} (°C) 1 st cool	ΔH_{cr} (J/g) 1 st cool	T_m (°C) 1 st heat	ΔH_m (J/g) 1 st heat
M19Hw40	44	-	-	-7	7
M19Hw50	43	-	-	-7	11
M19Hw60	57	-32	35	-5	67
M19Hw70	71	-19	105	-2	132
M19Hw80	82	-16	163	-1	178

Ο πίνακας για τη θερμοαποκρινόμενη μετάβαση είναι ο παρακάτω:

Sample name	Hw (wt%)	T_{tr} (°C) 1 st heat	ΔH_{tr} (J/g) 1 st heat	T_{tr} (°C) 2 nd cool	ΔH_{tr} (J/g) 2 nd cool
M19Hw40	44	27	11	26	8
M19Hw50	43	27	11	26	9
M19Hw60	57	28	13	26	4
M19Hw70	71	29	9	27	1
M19Hw80	82	29	7	26	1

Από τα δεδομένα για τις τιμές της τήξης υπολογίζεται η κανονικοποιημένη τιμή της ενθαλπίας τήξης με βάση την υδάτωση Hw (wt%) για κάθε δείγμα με τη σχέση:

Ως ενθαλπία τήξης του 100% κρυσταλλωμένου νερού χρησιμοποιείται η τιμή $\Delta H_{cr}=333,45$ (J/g), η οποία βρίσκεται στη βιβλιογραφία.^[28] Κατόπιν υπολογίζεται το ποσοστό του κρυσταλλωμένου νερού από τη σχέση:

$$W_{crystallized\ water} = \frac{\Delta H_{norm,water}}{\Delta H_{ice}}$$

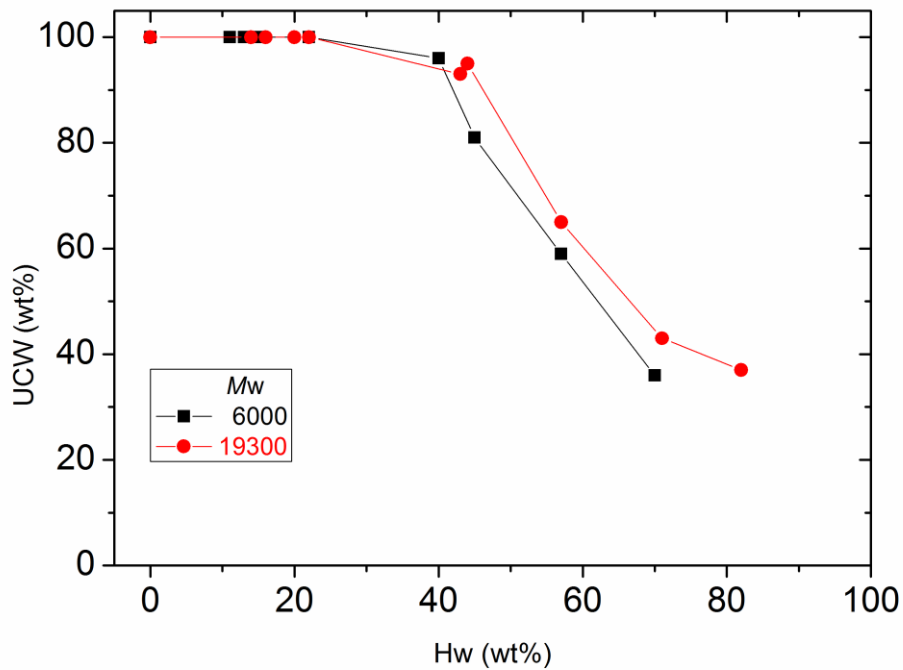
Τελικά, το ποσοστό του μη κρυσταλλωμένου νερού (UCW) υπολογίζεται από τις σχέσεις:

$$W_{uncrystallized\ water} = 1 - W_{crystallized\ water}$$

$$UCW(wt\%) = W_{uncrystallized\ water} * 100\%$$

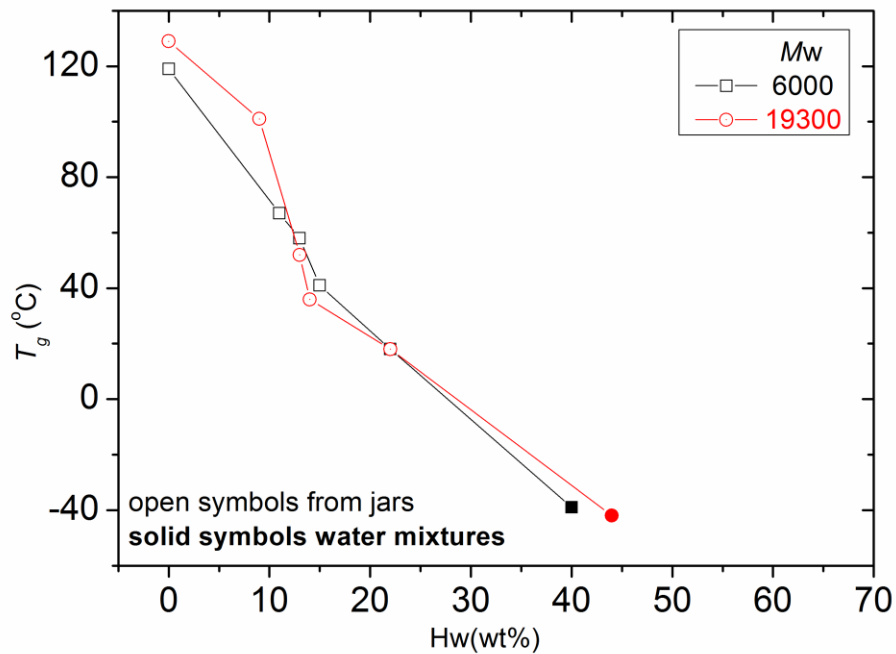
Στο διάγραμμα που ακολουθεί, παρουσιάζεται το διάγραμμα σύστασης του ποσοστού του μη κρυσταλλωμένου νερού UCW(wt%) προς το ποσοστό υδάτωσης $H_W(wt\%)$ του κάθε δείγματος και για τα δύο μοριακά βάρη.

Sample name	Hw (wt%)	$W_{cryst.water}$	$W_{uncryst.water}$	UCW (wt%)
M6Hw40	40	0.04	0.96	96
M6Hw50	45	0.21	0.79	79
M6Hw60	57	0.44	0.56	56
M6Hw70	70	0.64	0.36	36
M19Hw40	44	0.05	0.95	95
M19Hw50	43	0.08	0.92	92
M19Hw60	57	0.35	0.65	65
M19Hw70	71	0.57	0.43	43
M19Hw85	82	0.66	0.34	34



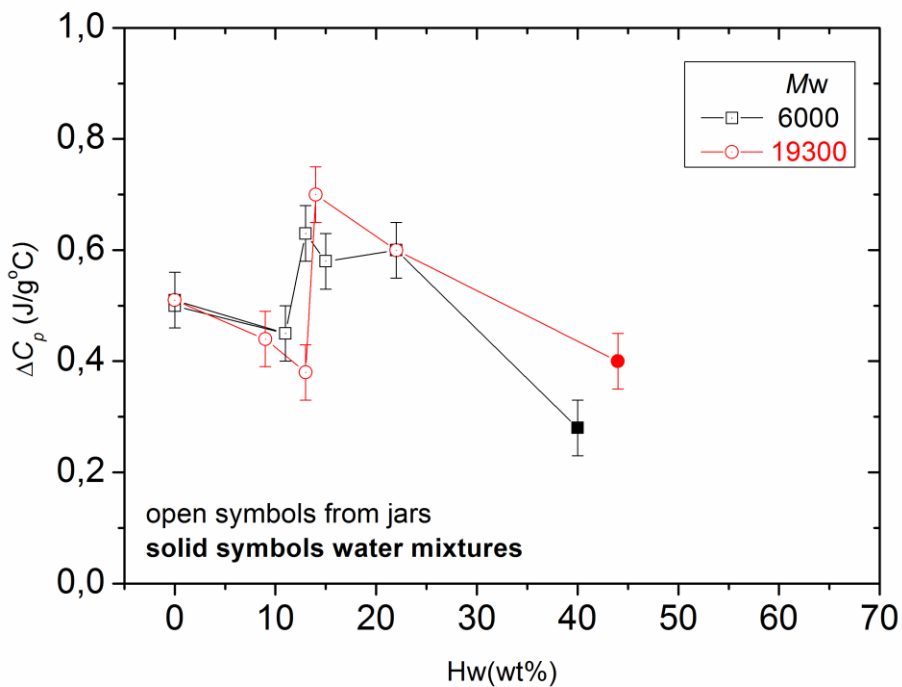
Διάγραμμα 17. Διάγραμμα σύστασης του ποσοστού του μη κρυσταλλωμένου νερού UCW(wt%) προς το ποσοστό υδάτωσης H_w (wt%)

Παρακάτω δίνονται τα συγκεντρωτικά διάγραμμα για την υαλώδη και τη θερμοαποκρινόμενη μετάβαση, καθώς και οι θερμοκρασίες στις οποίες καταγράφονται, συναρτήσει των ποσοστών υδάτωσης για όλα τα δείγματα που μετρήθηκαν με τη τεχνική της Διαφορικής Θερμιδομετρίας Σάρωσης. Τέλος, παρατίθεται και το διάγραμμα για τη θερμοχωρητικότητα συναρτήσει των ποσοστών υδάτωσης.

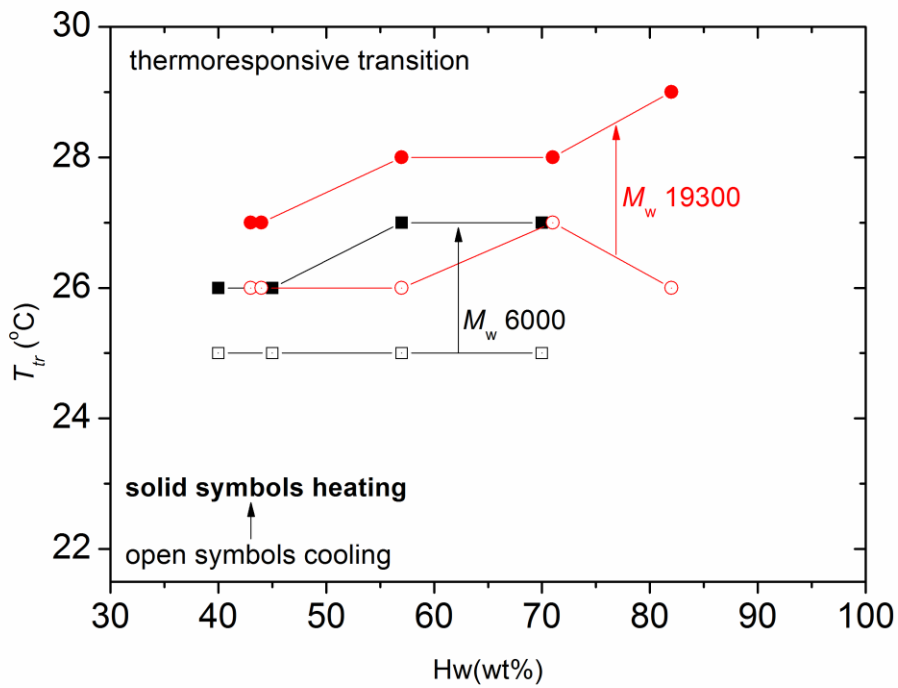


Συγκεντρωτικό διάγραμμα 1. Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης συναρτήσει της υδάτωσης.

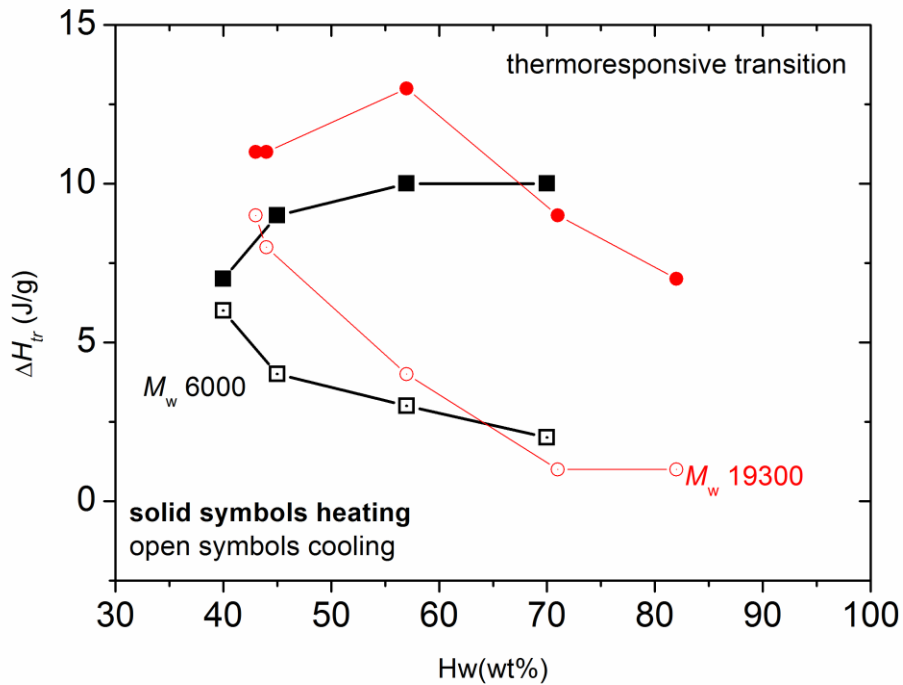
(Η εικόνα της πλαστικοποίησης)



Συγκεντρωτικό διάγραμμα 2. Η μεταβολή της ειδικής θερμότητας κατά την υαλώδη μετάβαση συναρτήσει της υδάτωσης.



Συγκεντρωτικό διάγραμμα 3. Η θερμοκρασία της θερμοαποκρινόμενης μετάβασης συναρτῆσει της υδάτωσης.



Συγκεντρωτικό διάγραμμα 4. Η ενθαλπία της θερμοαποκρινόμενης μετάβασης συναρτῆσει της υδάτωσης.

5.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών μελετήθηκαν μέσω της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου (DRS). Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας του τομέα Φυσικής της σχολής ΣΕΜΦΕ του ΕΜΠ. Το κάθε δοκίμιο τοποθετήθηκε μεταξύ δύο ορειχάλκινων ηλεκτροδίων στην κυψελίδα των μετρήσεων, η οποία συνδέεται μέσω καλωδίων BNC με τον αναλυτή. Ο έλεγχος της θερμοκρασίας του δοκιμίου πραγματοποιείται μέσω του συστήματος ψύξης-θέρμανσης Quatro της Novococontrol.

Μετρήσεις DRS πραγματοποιήθηκαν μόνο στα υδατωμένα από γυάλες δείγματα και για τα δύο μοριακά βάρη. Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 4, τα δείγματα, πριν μπουν στις γυάλες, μορφοποιήθηκαν με τη χρήση υδραυλικής πρέσας σε δοκίμια μορφής pellet για την καλύτερη προσαρμογή τους στην κυψελίδα της πειραματικής διάταξης.

Πριν την έναρξη κάθε μέτρησης ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

- Γίνεται μέτρηση της διαμέτρου του μικρότερου από τα δύο ηλεκτρόδια, η οποία είναι 12mm.
- Στη συνέχεια μετράται το πάχος των δύο ηλεκτροδίων μαζί, το οποίο είναι ίσο με 1.1mm.
- Ύστερα μετράται το πάχος των δύο ηλεκτροδίων μαζί με το δοκίμιο, έτσι ώστε αφαιρώντας το πάχος των δύο ηλεκτροδίων που καταγράφηκε στο προηγούμενο βήμα, υπολογίζεται το πάχος του δοκιμίου. Το πάχος του ήταν σταθερά 0.7mm σε όλα τα δείγματα .
- Τέλος, τοποθετείται το δοκίμιο με τα δύο ηλεκτρόδια εντός της κυψελίδας και μαζί εντός της πειραματικής διάταξης.

Το πρωτόκολλο μέτρησης για όλα τα δοκίμια ήταν μετρήσεις μέσω εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου διαφορετικών συχνοτήτων εύρους 0,1 Hz έως 1MHz σε θερμοκρασίες -150 °C 110 °C με βήμα 10 K/min.

Πίνακας κωδικοποίησης της ονομασίας των δοκιμίων και των υδατώσεων τους:

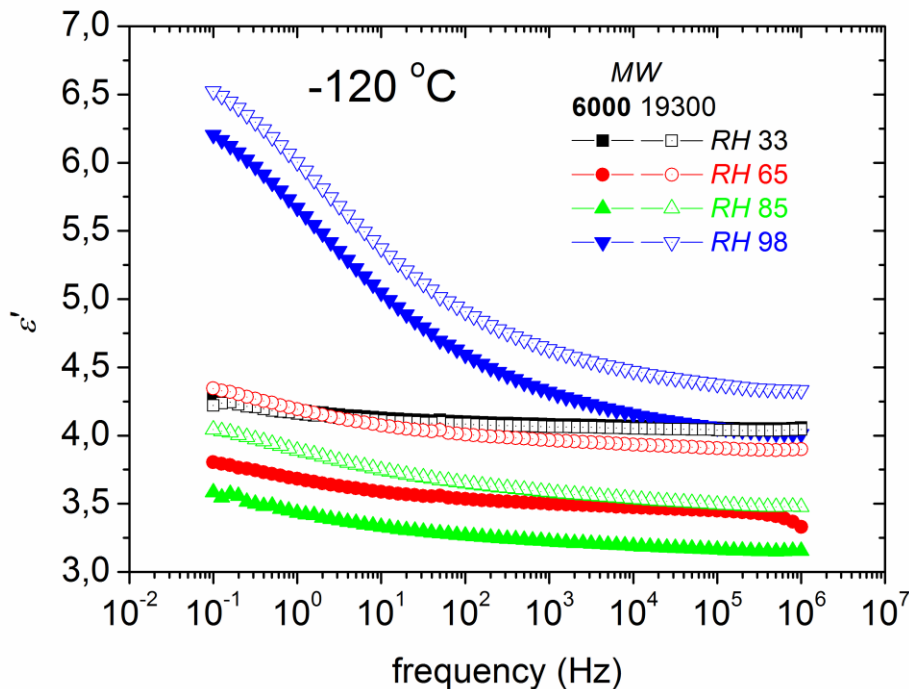
Sample name	Hw (wt%)
M6RH33-RH33	10
M6RH65-RH65	13
M6RH85-RH85	25
M6RH98-RH98	37
M19RH33-RH33	15
M19RH33-RH65	21
M19RH33-RH85	32
M19RH33-RH98	35

Για κάθε ποσοστό υδάτωσης που μελετήθηκε σχεδιαστήκαν τα γραφήματα του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' (*permittivity*), των διηλεκτρικών

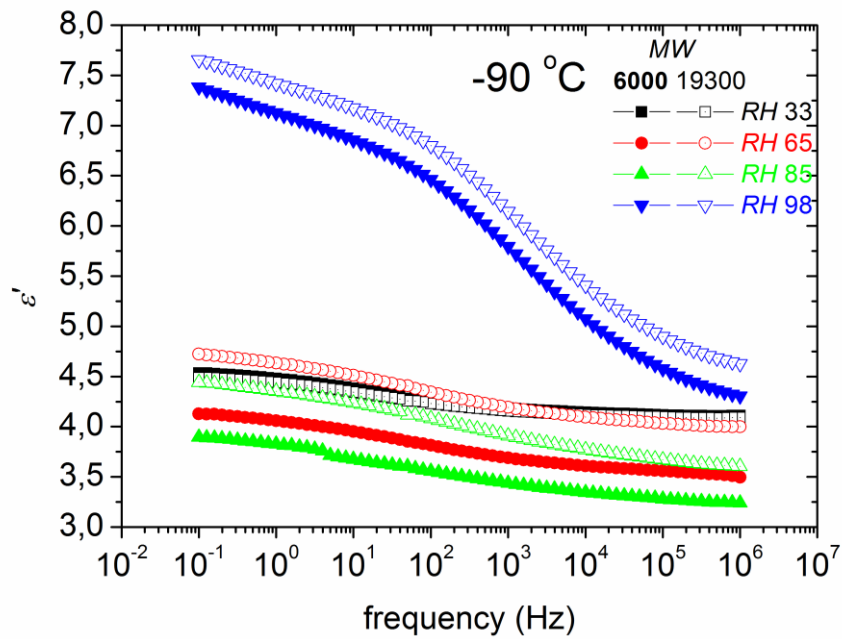
απωλειών ϵ'' (*dielectric loss*) και της αγωγιμότητας (*conductivity*). Ακόμη έγινε ανάλυση των αποτελεσμάτων με γράφημα Arrhenius, για την ενέργεια ενεργοποίησης και για την $\Delta\epsilon$. Στα τελευταία, πέρα από τη πληροφορία που φέρουν από μόνα τους σχετικά με τους μηχανισμούς, λειτουργούν και σαν συγκεντρωτικά/περιληπτικά γραφήματα για τη διηλεκτρική απόκριση των δειγμάτων.

Για τα διάγραμμα επιλέχθηκαν αντιπροσωπευτικές χαμηλές και υψηλές θερμοκρασίες για την παρατήρηση την μεταβολής του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' (*permittivity*), των διηλεκτρικών απωλειών ϵ'' (*dielectric loss*) και της αγωγιμότητας (*conductivity*).

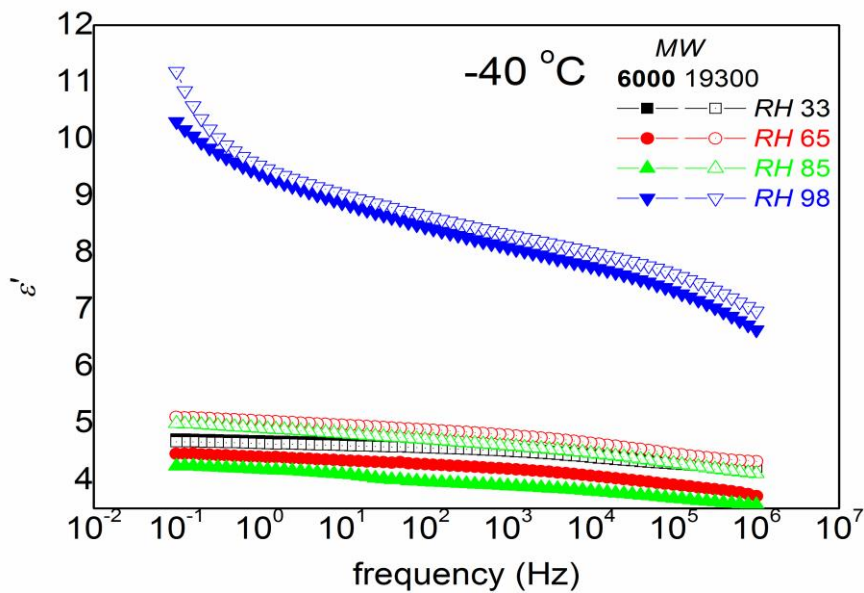
Αρχικά παρουσιάζονται τα διαγράμματα του πραγματικού μέρους ϵ' της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας σε σταθερές τιμές της θερμοκρασίας και πώς αυτές επηρεάζονται από την αλλαγή του ποσοστού υδάτωσης και του μοριακού βάρους.



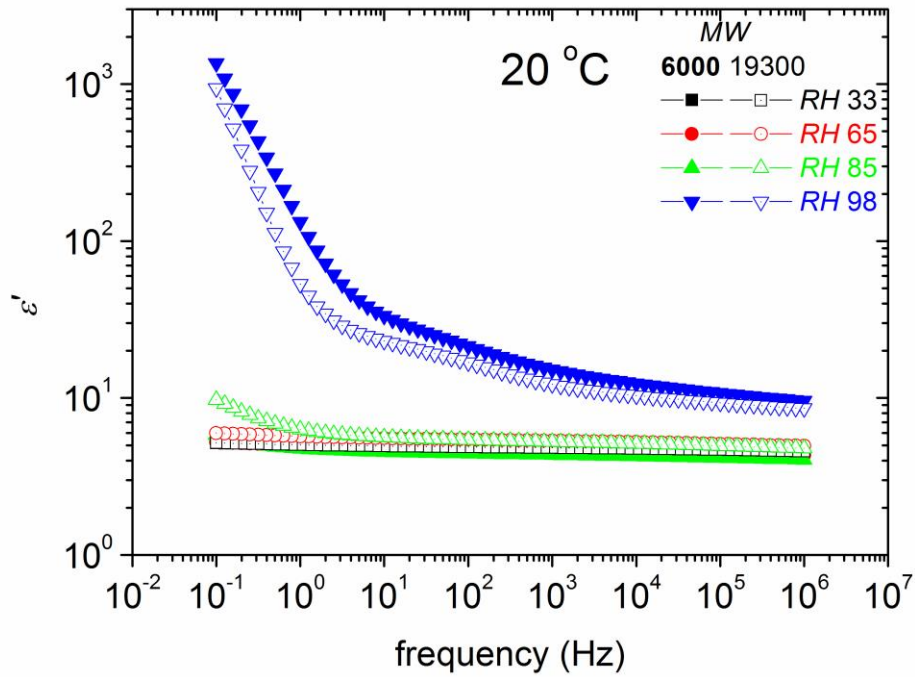
Διάγραμμα 18. Ισόθερμο διάγραμμα για $T = -90^\circ\text{C}$ του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ' , συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε συχνότητες από 10^{-1}Hz έως 10^6Hz .



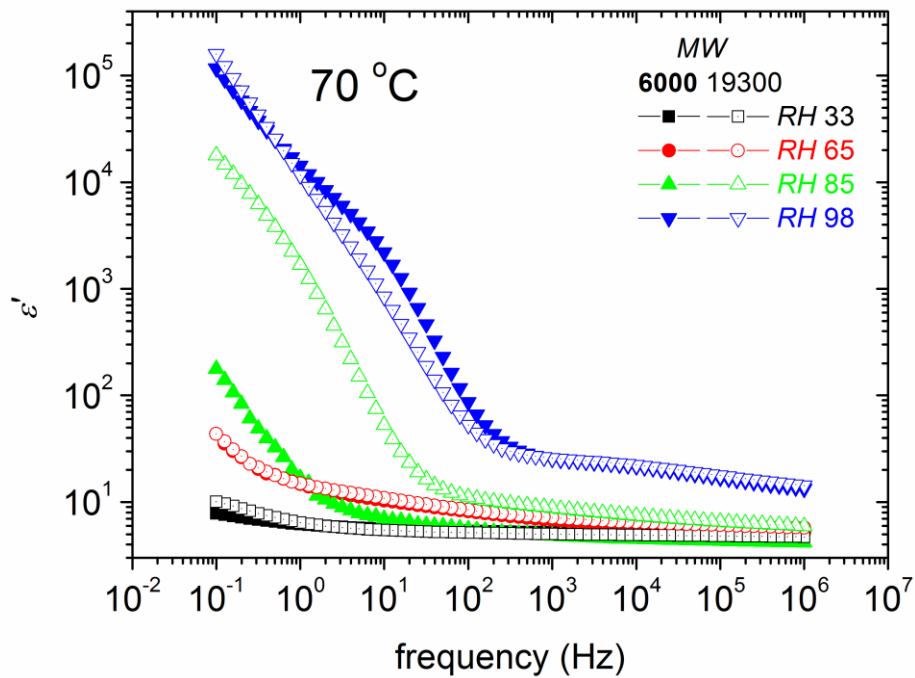
Διάγραμμα 19. Ισόθερμο διάγραμμα για $T = -90^{\circ}\text{C}$ του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ' , συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε συχνότητες από 10^{-1}Hz έως 10^6Hz .



Διάγραμμα 20. Ισόθερμο διάγραμμα για $T = -40^{\circ}\text{C}$ του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ' , συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε συχνότητες από 10^{-1}Hz έως 10^6Hz .



Διάγραμμα 21. Ισόθερμο διάγραμμα για $T=20^{\circ}\text{C}$ του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ' , συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε συχνότητες από 10^{-1}Hz έως 10^6Hz .



Διάγραμμα 22. Ισόθερμο διάγραμμα για $T=70^{\circ}\text{C}$ του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς, ϵ' , συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού πεδίου σε συχνότητες από 10^{-1}Hz έως 10^6Hz .

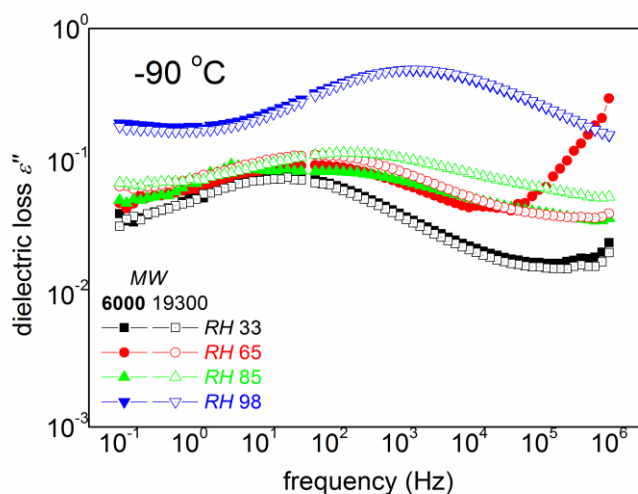
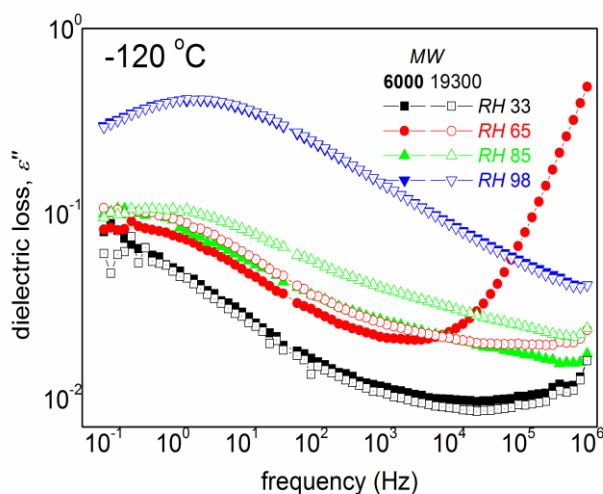
Στο φάσμα του πραγματικού μέρους ϵ' της διηλεκτρικής συνάρτησης, το οποίο σχετίζεται με την ενέργεια που αποθηκεύεται στο διηλεκτρικό, η εμφάνιση ενός μηχανισμού αποκατάστασης αποτυπώνεται σαν φθίνων βήμα.

Τα δοκίμια με $M_w=19300$ g/mol παρουσίασαν μεγαλύτερα ποσοστά υδάτωσης από τα δοκίμια με $M_w=6000$ g/mol παρά τα γεγονός ότι προήρθαν από τους ίδιους ξηραντήρες. Αυτό συνεπάγει ότι τα σημεία στις παραπάνω γραφικές παραστάσεις που αντιστοιχούν σε pellets από ξηραντήρες με ίδια RH% αλλά διαφορετικά μοριακά βάρη δεν συμπίπτουν.

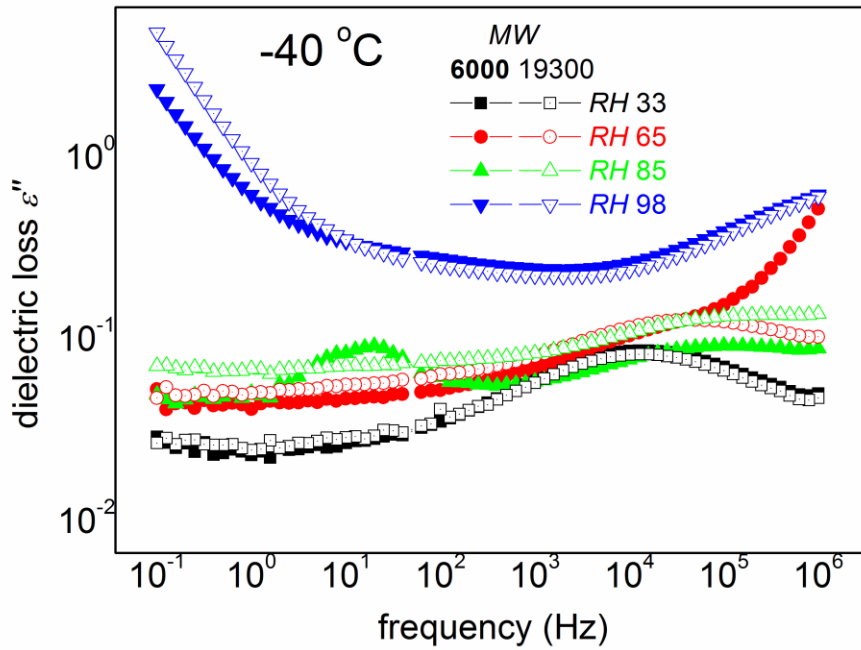
Ακόμη παρατηρείται ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό υδάτωσης, η τιμή της ϵ' παίρνει μεγαλύτερες τιμές. Για τα δοκίμια από τους ξηραντήρες με RH98% αυτό γίνεται πιο ξεκάθαρο, καθώς διαφοροποιείται κατά πολύ από τα άλλα δοκίμια.

Στις μεγάλες συχνότητες η τιμή του πραγματικού μέρους ϵ' της διηλεκτρικής συνάρτησης παίρνει την κατώτερη τιμή της, ϵ_∞ η οποία αναλύθηκε στο κεφάλαιο 2.2.1.

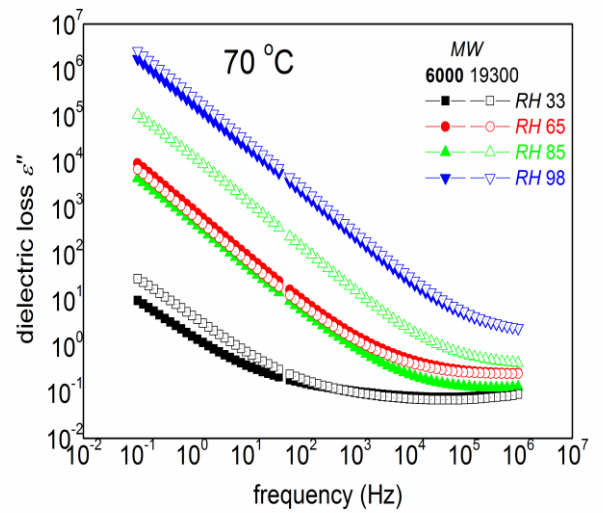
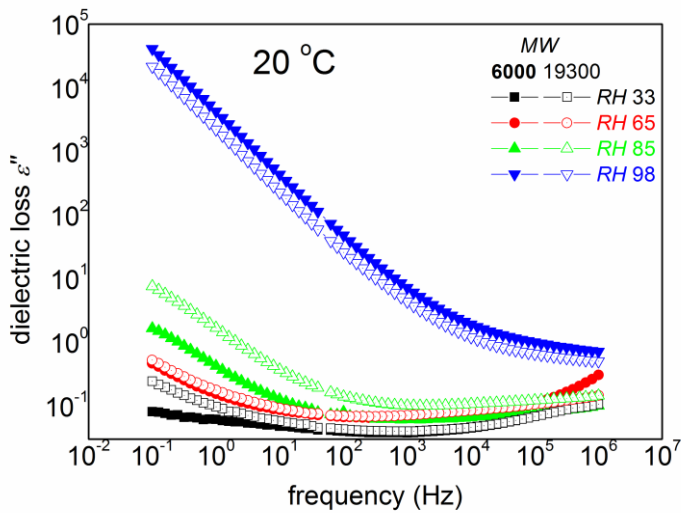
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα ισόθερμα διαγράμματα του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης συναρτήσει της συχνότητας και πώς αυτές επηρεάζονται από την αλλαγή του ποσοστού υδάτωσης και του μοριακού βάρους.



Διαγράμματα 23 και 24. Ισόθερμα διαγράμματα για $T=-120^\circ\text{C}$ και $T=-90^\circ\text{C}$ του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού σε συχνότητες από 10^{-1}Hz έως 10^6Hz .



Διάγραμμα 25. Ισόθερμο διάγραμμα για $T=-40^{\circ}\text{C}$ του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού σε συχνότητες από 10^{-1}Hz έως 10^6Hz .



Διαγράμματα 26 και 27. Ισόθερμα διαγράμματα για $T=20^{\circ}\text{C}$ και $T=70^{\circ}\text{C}$ του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς, συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού σε συχνότητες από 10^{-1}Hz έως 10^6Hz .

Η φυσική σημασία του συγκεκριμένου μεγέθους έχει να κάνει με το ποσοστό της ενέργειας που προσφέρεται στο σύστημα, το οποίο αξιοποιείται για να πραγματοποιηθούν κινήσεις αποκατάστασης, μικρής και μεγάλης κλίμακας, κατά τη διάρκεια της μετάβασης του συστήματος από μία κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας (πριν τη διέγερση) σε μία επόμενη. Λόγω του ότι η μέτρηση αφορά ηλεκτρική διέγερση και αποδιέγερση, οι μηχανισμοί μοριακής κινητικότητας αντικατοπτρίζονται στους μηχανισμούς διηλεκτρικής αποκατάστασης των φορέων του ηλεκτρικού φορτίου. Αυτό το κομμάτι της ενέργειας εν τέλει χάνεται από το σύστημα με μορφή θερμότητας.^[25]

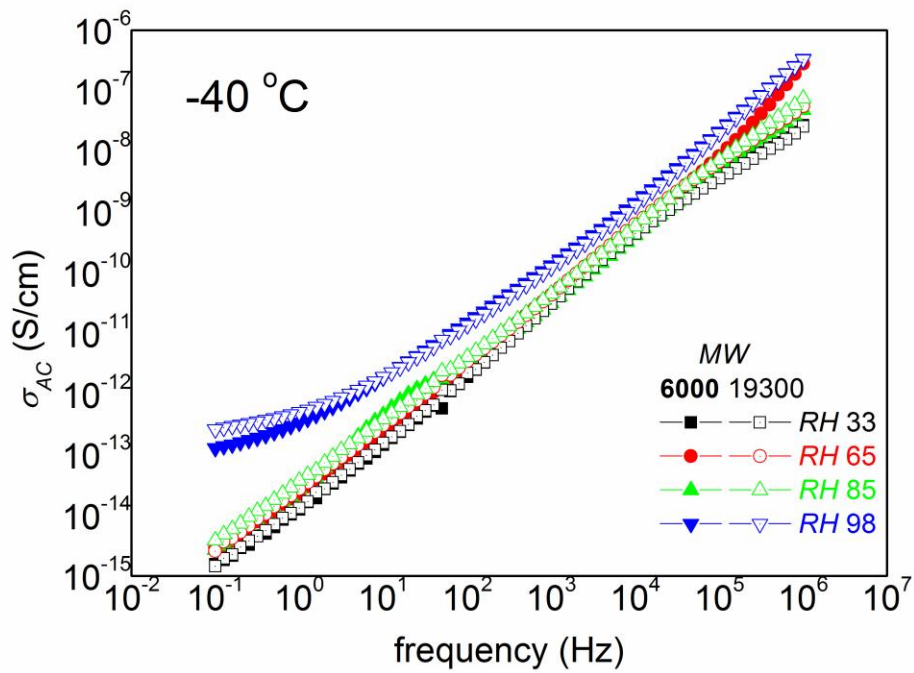
Στο φάσμα του φανταστικού μέρους ε΄ της διηλεκτρικής συνάρτησης, το οποίο σχετίζεται με τις απώλειες ενέργειας, οι μηχανισμοί αποκατάστασης αποτυπώνονται ως κορυφές. Υπάρχουν καθαρές κορυφές αλλά και «κρυμμένες», λόγω της υπερκάλυψης του μηχανισμού από την αγωγιμότητα.

Στα διαγράμματα 23,24 και 25 (χαμηλές θερμοκρασίες) παρατηρούνται καθαρές κορυφές. Είναι κορυφές τοπικού μηχανισμού και όχι της υαλώδους μετάβασης και αφορούν πλευρικές ομάδες του πολυμερούς.

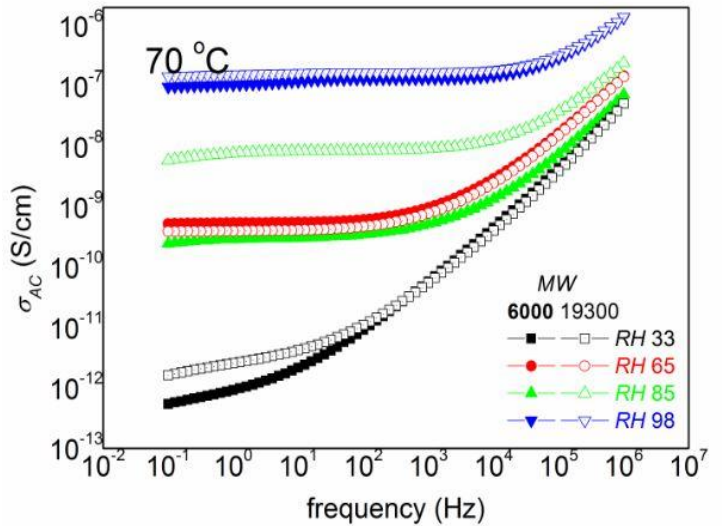
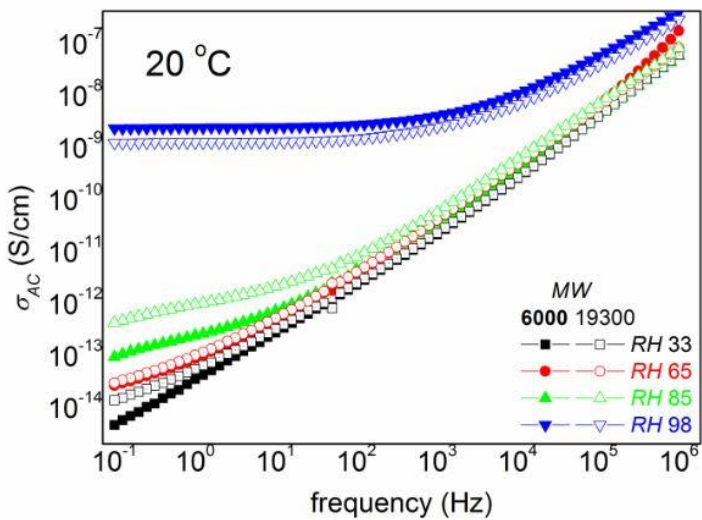
Στα διαγράμματα 26 και 27 οι κορυφές που θα παρατηρούνταν έχουν υπερκαλυφθεί από την επίδραση της αγωγιμότητας.

Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, οι μηχανισμοί που παρατηρούνται (οι κορυφές), παρατηρούνται σε όλο και μεγαλύτερες συχνότητες.

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα ισόθερμα διαγράμματα της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας και πώς αυτή επηρεάζεται από την αλλαγή του ποσοστού υδάτωσης και του μοριακού βάρους. Για τα διαγράμματα της αγωγιμότητας δεν παρατίθενται οι θερμοκρασίες $T = -120\text{ }^{\circ}\text{C}$ και $T = -90\text{ }^{\circ}\text{C}$, γιατί η τιμή της αγωγιμότητας είναι μικρή και δεν καταγράφεται plateau της DC αγωγιμότητας.



Διάγραμμα 28. Ισόθερμο διάγραμμα για $T=-40^\circ\text{C}$ της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού σε συχνότητες από 10^{-1}Hz έως 10^6Hz .



Διαγράμματα 29 και 30. Ισόθερμα διαγράμματα για $T=20^\circ\text{C}$ και $T=70^\circ\text{C}$ της αγωγιμότητας συναρτήσει της συχνότητας διεγείροντος ηλεκτρικού σε συχνότητες από 10^{-1}Hz έως 10^6Hz .

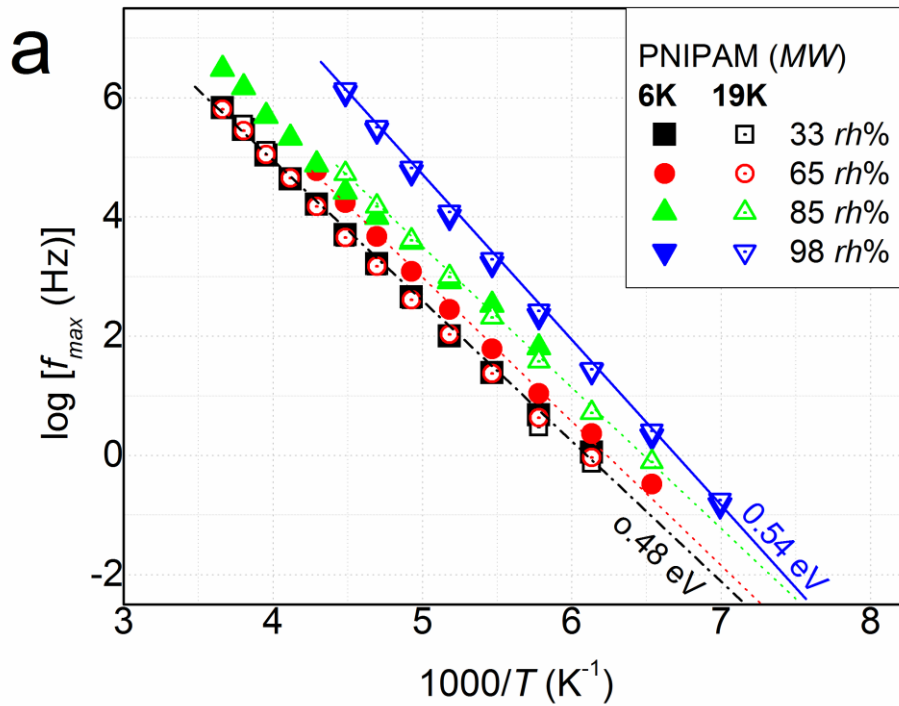
Από τα παραπάνω διαγράμματα για την αγωγιμότητα συμπεραίνεται ότι το νερό είναι υδάτωσης στα δοκίμια, είναι φανερό ότι αυξάνεται και το plateau της DC

αγωγιμότητας και καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία παρατήρησης, τείνει να σταθεροποιηθεί η τιμή της στις χαμηλές συχνότητες. Τα δοκίμια με το μεγαλύτερο ποσοστό υδάτωσης (από τον ξηραντήρα με RH98%) παρουσιάζουν το plateau της DC αγωγιμότητας θερμοκρασιακά νωρίτερα από τα άλλα δοκίμια και σε μεγαλύτερες τιμές. Τέλος, δεν παρατηρείται έντονη εξάρτηση της αγωγιμότητας από το μοριακό βάρος, παρά μόνο στα δοκίμια από τους ξηραντήρες με RH 85%.

ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία χαλάρωσης, όπως αναλύθηκε και στο κεφάλαιο 2 εστιάζει σε μοριακό επίπεδο για την ερευνα ενός υλικού. Συνεπώς τα αποτελέσματα της ανάλυσης αφορούν μικρής κλίμακας τοπικές κινήσεις. Για την κατασκευή των διαγραμμάτων Arrhenius και διηλεκτρικής ισχύος έγινε χρήση της εξίσωσης Havriliak–Negami.^[26]

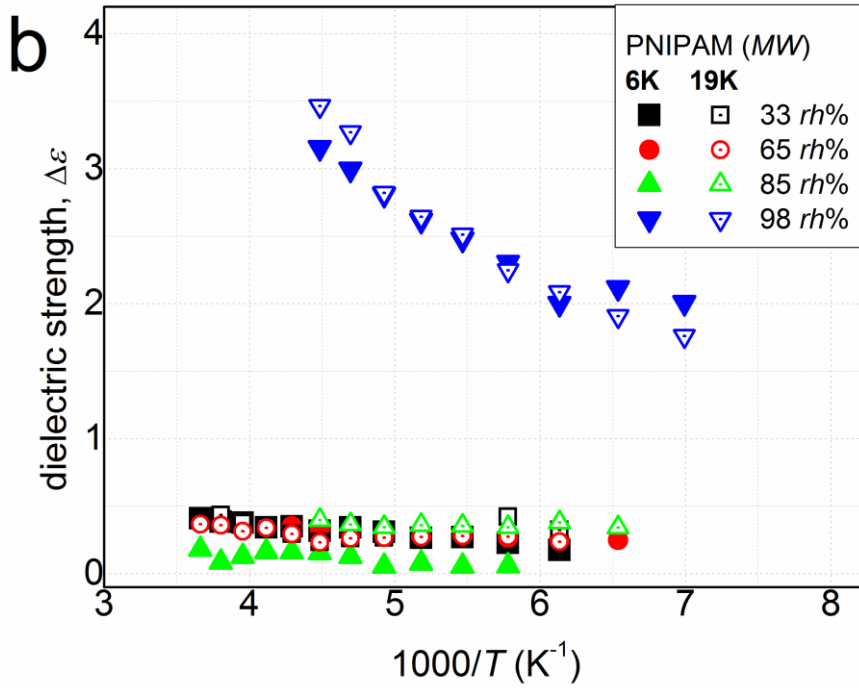
Από τα διαγράμματα που πρόεκυψαν από τις διηλεκτρικές μετρήσεις και πιο συγκεκριμένα από τα διαγράμματα της ϵ'' (dielectric losses) κατασκευάστηκε το διάγραμμα Arrhenius, το οποίο παρουσιάζεται στο διάγραμμα 31. Στα διαγράμματα της ϵ'' παρατηρήθηκαν κορυφές τοπικού μηχανισμού άλλοτε με μία κορυφή και άλλοτε σχηματίζοντας έναν επιπλέον συνοδευτικό ώμο, με μία όχι πάντα ξεκάθαρη κορυφή που οφείλεται σε άλλες συνεισφορές (διαγράμματα 23,24,25,26 και 27).



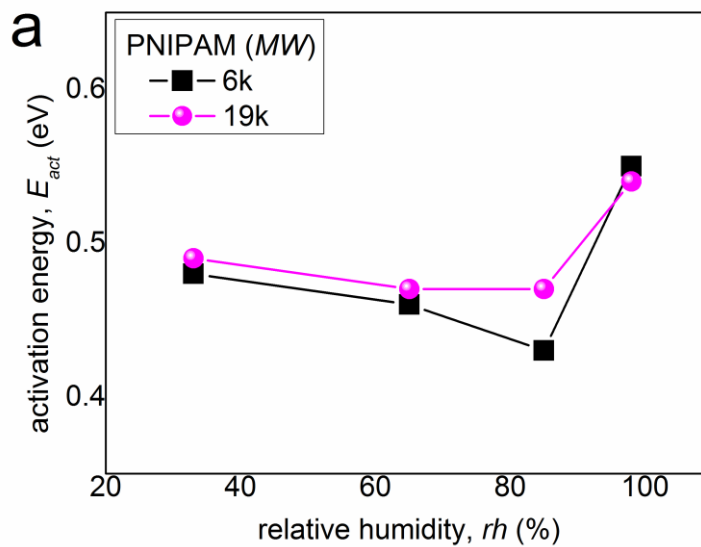
Διάγραμμα 31. Διάγραμμα Arrhenius.

Τα σημεία που πάρθηκαν για κάθε δοκίμιο σχηματίζουν ευθεία που δηλώνει ότι πρόκειται για τοπικό μηχανισμό. Ο βασικός μηχανισμός που ήταν προς αναζήτηση στα συστήματα που ερευνούνται στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία είναι ο α-μηχανισμός, ο οποίος δεν παρατηρήθηκε λόγω την υπερκάλυψής του από την αγωγιμότητα. Η κινητικότητα του μηχανισμού διηλεκτρικής χαλάρωσης διπόλων γίνεται όλο και πιο γρήγορη καθώς αυξάνεται το ποσοστό υδάτωσης στα δείγματα. Η κλίση των ευθειών αυξάνεται, από το οποίο συμπεραίνεται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης αυξάνεται. Από τη κλίση των ευθειών κατασκευάστηκε το διάγραμμα 33 για την ενέργειας ενεργοποίησης E_{act} συναρτήσει του ποσοστού υδάτωσης.

Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα της διηλεκτρικής ισχύς συναρτήσει της θερμοκρασίας.



Διάγραμμα 32. Διάγραμμα της διηλεκτρικής ισχύς, Δε.



Διαγραμμα 33. Διάγραμμα ενέργειας ενεργοποίησης E_{act} συναρτήσει του ποσοστού υδάτωσης.

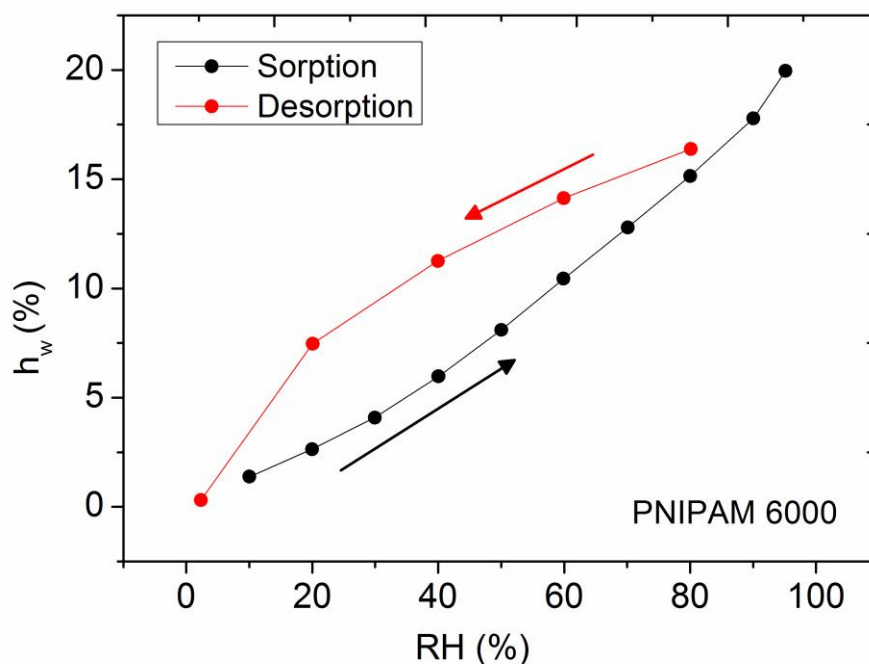
Η διηλεκτρική ισχύς, $\Delta\epsilon$ παρουσιάζει αύξηση καθώς αυξάνεται η ενέργεια ενεργοποίησης των συστημάτων (διάγραμμα 32). Για χαμηλά ποσοστά υδάτωσης έχει σχεδόν την ίδια τιμή, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση των τιμών της. Πιο συγκεκριμένα, για τα δοκίμια από τις γυάλες με RH 98% ο μηχανισμός είναι πάρα πολύ ισχυρός εξαιτίας του νερού.

5.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΙΣ ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΣΕ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΡΟΦΗΣΗΣ-ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ ΝΕΡΟΥ, ESI (EQUILIBRIUM SORPTION ISOTHERMS)

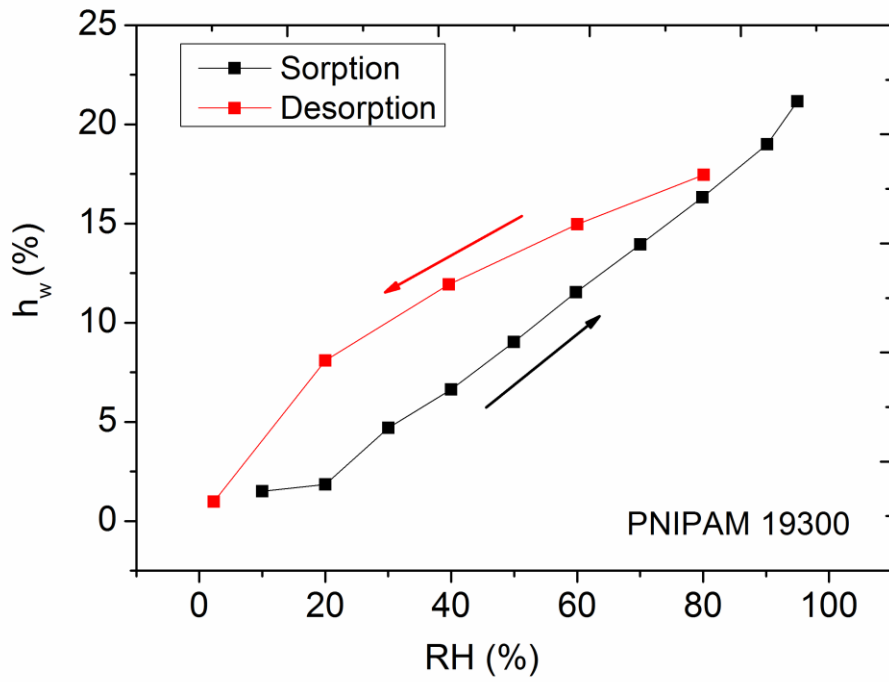
Για τις μετρήσεις ισόθερμης υδάτωσης (ESI), χρησιμοποιήθηκε μια μικρή ποσότητα PNIPAAm και για τα δύο μοριακά βάρη, η οποία δεν είχε υποστεί καμία αλλαγή, όπως για παράδειγμα ανάμιξη με νερό ή τοποθέτηση σε σφραγισμένα δοχεία υπό την επίδραση υδατικών διαλυμάτων αλάτων. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Η δραστηκότητα του νερού a_w (σχετική υγρασία RH%) κυμάνθηκε από 0 και 1.

Αρχικά έγινε ξήρανση στους $T=80\text{ }^\circ\text{C}$ για 180min. Κατά τη ρόφηση το βήμα ήταν ανά RH 10% με χρόνο ισορροπίας 12 hours. Κατά την εκρόφησης το βήμα ήταν ανά RH 20% με χρόνο ισορροπίας και πάλι 12 hours.

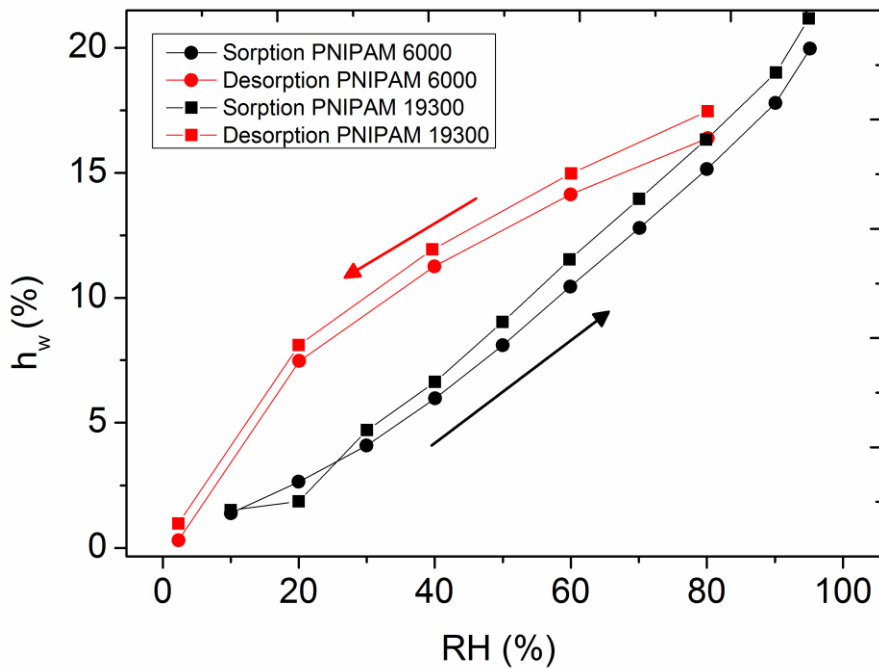
Τα αποτελέσματα των μετρήσεων ρόφησης-εκρόφησης φαίνονται στα διαγράμματα 34 και 35, καθώς και στα συγκριτικά διαγράμματα 36 και 37 για τα δύο μοριακά βάρη.



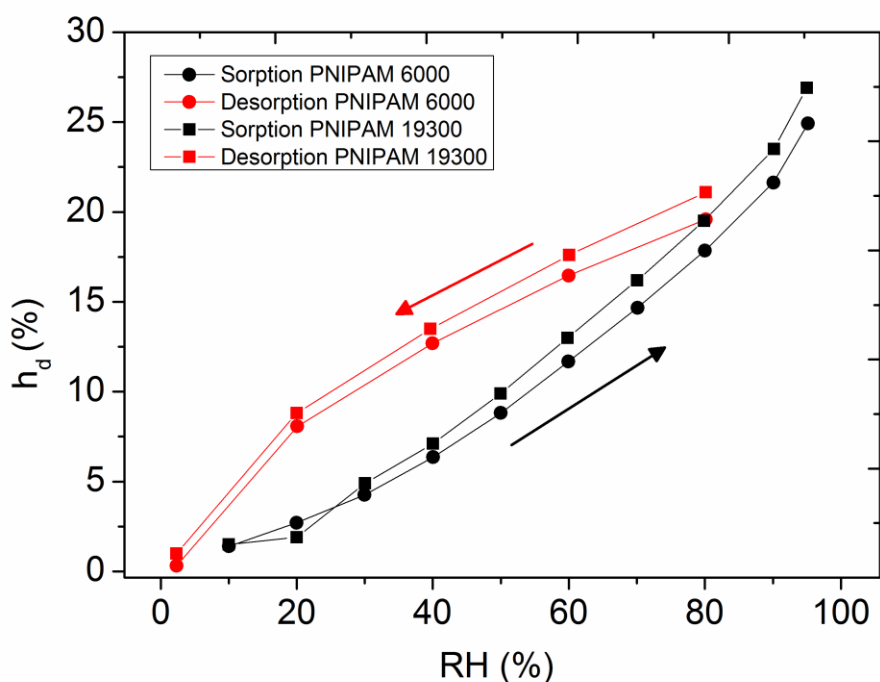
Διάγραμμα 34. Καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης δοκιμίου, PNIPAAm, $M_w=6000\text{ g/mol}$ σε θερμοκρασία $25\text{ }^\circ\text{C}$.



Διάγραμμα 35. Καμπύλες ρόφησης-εκρόφησης δοκιμίου, PNIPAAm, Mw=19300 g/mol σε θερμοκρασία 25 °C.



Διάγραμμα 36. Συγκριτικό διάγραμμα καμπυλών ρόφησης-εκρόφησης για τα δείγματα PNIPAAm, Mw=6000 g/mol και Mw=19300 g/mol σε θερμοκρασία 25 °C, (h_w %-RH%).



Διάγραμμα 37. Συγκριτικό διάγραμμα καμπυλών ρόφησης-εκρόφησης για τα δείγματα PNIPAAm, $M_w=6000$ g/mol και $M_w=19300$ g/mol σε θερμοκρασία 25 °C, (h_d %-RH%).

Οι μετρήσεις ισόθερμης υδάτωσης (ESI) έδειξαν φαινόμενα υστέρησης στην εκρόφηση. Είναι πολύ πιθανό να έχει συγκρατηθεί νερό, το οποίο δεν μπόρεσε να διώξει.

Τέλος, από τα διαγράμματα 36 και 37 επιβεβαιώνεται αυτό που παρατηρήθηκε και στην καταγραφή των υδατώσεων από τους ξηραντήρες αλλά και από τα μίγματα. Τα δείγματα με $M_w=19300$ g/mol παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές H_w (wt%) σε σχέση με τα δείγματα με $M_w=6000$ g/mol. Άρα το μοριακό βάρος είναι ένας παράγοντας που επηρεάζει το ποσοστό υδάτωσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή εργασία μελετήθηκε η θερμική και διηλεκτρική συμπεριφορά του θερμό-ανταποκρινόμενου πολυμερούς πολύ (N-ισοπροπυλακρυλαμίδιο) (Poly(N-isopropylacrylamide)), εν συντομία PNIPAAm.

Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν η διερεύνηση της υαλώδους μετάβασης και της θερμικής απόκρισης σε ένα εύρος ποσοστών υδάτωσης από ξηρά δοκίμια έως 82% κατά βάρος περιεκτικότητα σε νερό για δύο μοριακά βάρη, $M_w=6000$ g/mol και $M_w=19300$ g/mol. Το ποσοστό υδάτωσης καθορίστηκε με την τοποθέτηση των δειγμάτων σε ξηραντήρες με επιθυμητό ποσοστό υγρασίας μέσω κορεσμένων διαλυμάτων αλάτων, αλλά και μέσω δημιουργίας μιγμάτων PNIPAAm-νερού. Τα ξηρά δοκίμια προήρθαν από ξήρανση στο φούρνο στους 90 °C για 24 ώρες.

Η μελέτη της θερμικής συμπεριφοράς έγινε μέσω της μεθόδου της διαφορικής θερμιδομετρίας σάρωσης DSC, η μελέτη της διηλεκτρικής συμπεριφοράς έγινε μέσω της μεθόδου διηλεκτρικής φασματοσκοπίας εναλλασσόμενου πεδίου DRS. Τέλος, έγιναν μετρήσεις ρόφησης-εκρόφησης νερού σε συνθήκες ισορροπίας και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

DSC

ΥΔΑΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΞΗΡΑΝΤΗΡΕΣ

Για δείγματα που προήρθαν από τις ξηραντικές γυάλες το ποσοστό υδάτωσης κυμάνθηκε από $H_w=9-33\%$. Δεν παρατηρήθηκαν κορυφές κρυστάλλωσης του νερού για κανένα από τα δύο μοριακά βάρη. Αυτό σημαίνει ότι για αυτά τα ποσοστά υδάτωσης όλα τα μόρια του νερού είναι οργανωμένα κοντά σε υδρόφιλες θέσεις υδάτωσης και δεν σχηματίζουν τη δική τους φάση. Μόνο για το PNIPAAm, $M_w=19300$ g/mol παρατηρήθηκαν κάποιες κορυφές κατά την πρώτη και δεύτερη ψύξη, οι οποίες είναι προς διερεύνηση.

Η θερμική απόκριση του πολυμερούς δεν παρατηρήθηκε για κανένα από τα δείγματα με $H_w=9-33\%$. Πρώτη φορά παρατηρήθηκε για $H_w=40\%$, οπότε αυτό αφήνει προς διερεύνηση σε ποιο ποσοστό υδάτωσης εμφανίζεται πρώτη φορά εντός του εύρους $H_w=33-40\%$.

Η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης T_g είχε τη μεγαλύτερη τιμή της για τα DRY δείγματα, με $T_g=112^\circ\text{C}$, $\Delta C_p=0,45\text{J/g}^\circ\text{C}$ και $T_g=129^\circ\text{C}$, $\Delta C_p=0,55\text{J/g}^\circ\text{C}$ για το $M_w=6000$ g/mol και $M_w=19300$ g/mol αντίστοιχα. Τιμές, οι οποίες προσεγγίζουν το βιβλιογραφικό εύρος για την T_g του PNIPAAm. Όσο αυξάνεται το ποσοστό υδάτωσης στα δείγματα, η θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης παρατηρείται σε όλο και πιο χαμηλές θερμοκρασίες και για τα δύο μοριακά βάρη ενώ η ΔC_p παρουσιάζει μικρή αύξηση, υποδεικνύοντας ότι το νερό που προστίθεται λειτουργεί ως πλαστικοποιητής, αυξάνοντας την κινητικότητα του πολυμερούς.

ΜΙΓΜΑΤΑ PNIPAAm-NEPOY

Στα δείγματα των μιγμάτων παρατηρήθηκαν κορυφές κρυστάλλωσης και για τα δύο μοριακά βάρη από το $H_w=45\%$ και άνω. Η θερμοκρασία κρυστάλλωσης (κατά την ψύξη) αυξάνεται με το ποσοστό υδάτωσης καθώς και η ενθαλπία της, γιατί όσα περισσότερα μόρια νερού στο σύστημα, τόσο καλύτερης ποιότητας κρύσταλλοι δημιουργούνται, πράγμα το οποίο παρατηρείται πρακτικά σαν κρυστάλλωση σε υψηλότερη θερμοκρασία.

Η υαλώδης μετάβαση παρατηρήθηκε, αλλά το «σκαλοπάτι» της μετάβασης δεν ήταν ξεκάθαρο για να μπορεί να υπολογισθεί μια αξιόπιστη τιμή.

Στη συνέχεια παρατηρήθηκε η θερμοκρασία τήξης για όλα τα δείγματα. Η θερμοκρασία τήξης T_m αυξάνεται με το ποσοστό υδάτωσης, όπως και η ενθαλπία της για τον ίδιο λόγο που αυξάνεται η θερμοκρασία κρυστάλλωσης. Όπως ακριβώς καλύτερης ποιότητας κρύσταλλοι θα δημιουργηθούν σε υψηλότερη θερμοκρασία, έτσι και αυτοί οι κρύσταλλοι θα τηχθούν σε υψηλότερη θερμοκρασία. Ακόμη αυτό το γεγονός μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα τήξης και επανακρυστάλλωσης που δεν μπορούν να γίνουν εμφανή στα θερμογράμματα DSC.

Τα δείγματα με $H_w 44\%$, $H_w 43\%$ και $H_w 57\%$ του PNIPAAm, $M_w=19300$ g/mol παρουσίασαν ψυχρή κρυστάλλωση. Η ψυχρή κρυστάλλωση εμφανίζεται σε σχετικά χαμηλά ποσοστά υδάτωσης όπου αφενός δεν υπάρχουν αρκετά μόρια νερού ώστε να συγκεντρωθούν και να δημιουργήσουν κρυστάλλους, αφετέρου δεν έχει δοθεί στο σύστημα αρκετός χρόνος για να αναπτυχθούν κρύσταλλοι κατά τη ψύξη. Ψυχρή κρυστάλλωση παρατηρήθηκε και σε κάποια δείγματα του PNIPAAm, $M_w=6000$ g/mol, αλλά δεν ήταν τόσο έντονη όσο στο PNIPAAm, $M_w=19300$ g/mol.

Η θερμοαποκρινόμενη μετάβαση του PNIPAAm και του νερού παρατηρήθηκε για όλα τα δείγματα κατά την πρώτη/δεύτερη θέρμανση και δεύτερη ψύξη. Κατά την πρώτη θέρμανση παρατηρήθηκε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό υδάτωσης, αυξάνεται η T_{tr} , ενώ κατά τη δεύτερη ψύξη η τιμή της παραμένει σχεδόν σταθερή. Κατά την δεύτερη θέρμανση οι κορυφές της θερμοαποκρινόμενης μετάβασης ταυτίζονταν απόλυτα με τις αντίστοιχες κορυφές της θερμοαποκρινόμενης μετάβασης κατά την πρώτη θέρμανση για όλα τα δείγματα.

Το ποσοστό του μη κρυσταλλωμένου νερού UCW(wt%) εντός του πολυμερούς και για τα δύο μοριακά βάρη μειώνεται με την αύξηση του ποσοστού της υδάτωσης. Παραμένει όμως υψηλό (μεγαλύτερο από ~34 wt%) και για τα μεγαλύτερα ποσοστά υδάτωσης.

Τέλος, ο ρυθμός για όλες τις μετρήσεις DSC ήταν 10K/min. Μια πρόταση είναι να γίνουν μετρήσεις με μικρότερο ρυθμό δίνοντας το χρόνο να εξελιχθούν τα διάφορα φαινόμενα και μεταβάσεις με μεγαλύτερη ακρίβεια και χρονική επάρκεια.

DRS

ΥΔΑΤΩΣΕΙΣ ΑΠΟ ΞΗΡΑΝΤΗΡΕΣ

Μετρήσεις DRS πραγματοποιήθηκαν μόνο στα υδατωμένα από ξηραντήρες δείγματα και για τα δύο μοριακά βάρη.

Ο βασικός μηχανισμός που ήταν προς αναζήτηση στα συστήματα που ερευνούνται στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία είναι ο α-μηχανισμός, ο οποίος δεν παρατηρήθηκε λόγω την υπερκάλυψής του από την αγωγιμότητα.

Οι κορυφές που παρατηρήθηκαν στα διαγράμματα της ε΄ συναρτήσεως της συχνότητας είναι κορυφές τοπικού μηχανισμού και όχι της υαλώδους μετάβασης και αφορούν πλευρικές ομάδες του πολυμερούς. Η ανάλυση αυτού του τοπικού μηχανισμού έδωσε το διάγραμμα Arrhenius.

Στο διάγραμμα Arrhenius τα σημεία βρίσκονται σχεδόν πάνω σε μια ευθεία, άρα ο μηχανισμός είναι τοπικός και μοριακής κλίμακας. Το νερό όσο αυξάνεται, ως ποσοστό στο σύστημα μελέτης, προκαλεί αύξηση της κλίσης της ευθείας. Άρα η κινητικότητα αυξάνεται και μαζί της και η ενέργεια ενεργοποίησης.

Με την αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης παρατηρείται και αύξηση της διηλεκτρικής ισχύος. Βέβαια για μικρά ποσοστά υδάτωσης η τιμή της Δε παραμένει σταθερή, αλλά σε μεγαλύτερα ποσοστά με την αύξηση της θερμοκρασίας η Δε αυξάνεται.

Από το διάγραμμα Arrhenius συμπεραίνεται ότι ο μηχανισμός είναι πιο γρήγορος με την προσθήκη νερού. Σε συνδυασμό με την αύξηση της ενέργειας ενεργοποίησης και της διηλεκτρικής ισχύος με την αύξηση του ποσοστού της υδάτωσης συνεπάγεται ότι αυτή η συμπεριφορά σχετίζεται με το νερό.

Από τη μορφή που έχει το διάγραμμα Arrhenius, το οποίο είναι τύπου ευθείας, και από το γεγονός ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας η διηλεκτρική ισχύς αυξάνεται, ένα φαινόμενο που παρατηρείται σε $T < T_g$, συμπεραίνεται ότι ο μηχανισμός που παρατηρείται είναι τοπικής κλίμακας και αφορά τη μοριακή κινητικότητα πολύ πιθανόν κάποιας πλευρικής ομάδας του PNIPAAm.

E.S.I.

Από τις μετρήσεις E.S.I. παρατηρήθηκε ότι το PNIPAAm, $M_w=19300$ g/mol παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές H_w (wt%) από το PNIPAAm, $M_w=6000$ g/mol στις ίδιες σχετικές υγρασίες. Άρα το μοριακό βάρος του πολυμερούς επηρεάζει το πόσο νερό μπορεί να απορροφήσει στο σύνολό του το PNIPAAm. Τέλος, παρατηρήθηκαν ισχυρά φαινόμενα υστέρησης κατά τον κύκλο ρόφησης-εκρόφησης νερού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] William D. Callister, Jr, *Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*, 5^η έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008..
- [2] *Introduction to Polymers*, Third Edition by Robert J. Young and Peter A. Lovell
- [3] G. Riess, Micellization of block copolymers, *Prog. Polym. Sci.*, 28(2003) 1107-1170
- [4] H. Kojima, F.Tanaka , *Cooperative Hydration Induces Discontinuous Volume Phase Transition of Cross-Linked Poly(N-isopropylacrylamide) Gels in Water* ,*Macromolecules*, vol. 43, pp. 5103–5113, 2010.
- [5] A. Ben-Naim , *Molecular theory of water and aqueous solutions. Part I: understanding water*, World Scientific Publishing, Singapore, 2009
- [6] Sperling L. H., *Introduction to physical polymers science*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2006).
- [7] Higuchi, A., Komiyama, J. & Iijima, T. *Polymer Bulletin* (1984) 11: 203.
- [8] Κυρίτσης Α., *Μελέτη της ηλεκτρικής και διηλεκτρικής συμπεριφοράς πολυμερών και συστημάτων πολυμερών – νερού*, Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα (1994)
- [9] Ι. Βαγγελίδης, *Μοριακή δυναμική και αλλαγές φάσης πολυδιμεθυλοξάνης προσροφημένης σε νανοσωματίδια διαφόρων τύπων πυριτίας*, Διπλωματική Εργασία, Αθήνα 2012
- [10] Schmaljohann D., “Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery” *Advanced Drug Delivery Reviews*, 58 (2006) 1655-1670.
- [11] A. van den Beukel, J. Sietsma, *The glass transition as a free volume related kinetic phenomenon*, *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 38, pp. 383-389, 1990.
- [12] E.S.Gil, S.M. Hudson, *Stimuli-responsive polymers and their bioconjugates*, *Prog. Polym. Sci.* 29, 1173–1222, 2004
- [13] M.A. Ward, T.K. Georgiou, *Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications*, *Polymers*, vol. 3, 1215-1242, 2011.
- [14] N. Yamada, T. Okano, H. Sakai, F. Karikusa, Y. Sawasaki. Y. Sakura, *Thermo-responsive polymeric surfaces; control of attachment and detachment of cultured cells*, *Macromolecular Rapid Communications*, vol.11, issue 11, pp. 571-576, 1990.
- [15] H.G. Schild, *Poly(N-isopropylacrylamide): Experiment, theory and application*, *Prog. Polym. Sci.* 17(1992) 163-249.
- [16] M.A. Ward and T.K. Georgiou, *Thermoresponsive polymers for biomedical applications*, *Polymers*, 3 (2011) 1215-1242.
- [17] M. Heskins, J. E. Guillet, *Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide)*, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 1968, Volume 2, pp 1441-1455.]
- [18] V. Shinde, M. Girme, V. Pawar, *Thermoresponsive polystyrene-b-poly(N-isopropylacrylamide) copolymers by atom transfer radical polymerization*, *Indian Journal of Chemistry* (2011), 50A, 781-787.
- [19] M. Fullbrandt, R. von Klitzing, A. Schonhals, *Probing the phase transition of aqueous solutions of linear low molecular weight poly(N-isopropylacrylamide) by dielectric spectroscopy*, *Soft Matter* (2012), 8, 12116-12123.
- [20] R. Liu, M. Fraylich, B.R. Saunders, *Thermoresponsive copolymers: from fundamental studies to applications*, *Coll. & Pol. Science*, vol. 287, issue 6, pp. 627-643, 2009.

- [21] G. Limousin et al., *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*, Applied Geochemistry 22 (2007) 249–275
- [22] P. Pissis, *Τεχνικές Διηλεκτρικής φασματοσκοπίας*, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
- [23] J.P. Runt and J.J. Fitzgerald, *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*, American Chemical Society, Washington DC, 1997.
- [24] C. S. Biswas et al., Effects of Tacticity and Molecular Weight of Poly(N-isopropylacrylamide) on Its Glass Transition Temperature, *Macromolecules* 2011, 44, 5822–5824
- [25] Marieke Füllbrandt et al., Dynamics of Linear Poly(N-isopropylacrylamide) in Water around the Phase Transition Investigated by Dielectric Relaxation Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B*, 2014, 118 (13), pp 3750–3759
- [26] S. Havriliak Jr, S. J. Havriliak, *Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials*, Hanser, 1997.
- [27] Ping Z.H., Nguyen Q.T., Chen S.M., Zhou J.Q., Ding Y.D., States of water in different hydrophilic polymers – DSC and FTIR studies, *Polymer*, vol. 42, pp. 8461-8467, (2001)
- [28] *Chemistry: The Molecular Science*, John W. Moore, Conrad L. Stanitski, 5th Edition.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΟΛΓΑ ΚΑΛΟΓΕΡΗ

Διεύθυνση: Ανδρέα Δημητρίου 132, Καισαριανή, Τ.Κ.16121 Τηλέφωνο: +30 6944294029,
E-mail: olga.kalogeri@gmail.com Ημερομηνία Γέννησης: 20.09.1989 Εθνικότητα: Ελληνική

Ακαδημαϊκό Προφίλ

- 10.2015-σήμερα **MSc Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών»**
Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.
- 09.2007-02.2015 **BSc Πτυχίο Φυσικής**
Τμήμα Θετικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Πατρών
Γενική Κατεύθυνση με συνδυαστικά μαθήματα από κατευθύνσεις:
α) Επιστήμη των υλικών και β) Ενέργεια και Περιβάλλον
- 09.2004-06.2007 **Απολυτήριο Λυκείου**
2^ο Γενικό Λύκειο Ναυπάκτου

Επαγγελματική Εμπειρία

- 09.2008-12.2016 **Ιδιαίτερα μαθήματα** σε μαθητές πρωτοβάθμιας/ δευτεροβάθμιας
εκπαίδευσης σε Φυσική, Μαθηματικά,
Χημεία και Βιολογία
- 10.2011-12.2016 **Ιδιαίτερα μαθήματα** σε φοιτητές τριτοβάθμιας εκπαίδευσης
- 03.2014-05.2014 **Πρακτική Άσκηση** στο «Μουσείο Επιστημών και Τεχνολογίας» του Πανεπιστημίου
Πατρών ως **ξεναγός** των μόνιμων και περιοδικών εκθέσεων και **υπεύθυνη καταγραφής και τεκμηρίωσης** των
συλλογών του μουσείου.
(Η επιλογή έγινε μεταξύ άλλων φοιτητών βάσει επιδόσεων)
- 09.2012-06.2013 **Βοηθός καθηγητή** στα πλαίσια των μαθημάτων «Πειράματα Επίδειξης Φυσικής I/II» σε
μαθητές πρωτοβάθμιας/δευτεροβάθμιας εκπαίδευσης

Προσωπικές Παρουσιάσεις

- 06.2017 Προγραμματισμένη παράδοση **μεταπτυχιακής εργασίας** τον Ιούνιο 2017 με τίτλο
**«Διηλεκτρικές και θερμικές ιδιότητες poly(N-isopropyl acrylamide) (PNIPAM) και μιγμάτων
PNIPAM-νερού»** με επιβλέπων καθηγητή τον Απόστολο Κυρίτση, Αναπληρωτή Καθηγητή στον
Τομέα Φυσικής, ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ
- 02.2013 **Πίση σε ρευστό** (στα πλαίσια «Πειράματα Επίδειξης Φυσικής I»)

Σεμινάρια/ Ημερίδες

- 04.2017 Athens Science Festival, Τεχνόπολις Δήμου Αθηναίων
- 07.2016 4th Hellenic Forum for Science, Technology and Innovation, ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ
- 05 .2014 Ημερίδα «Μουσική-Ήχος-Φυσική» στο πλαίσιο της έκθεσης «Στους Ορίζοντες της Φυσικής»

Εορτασμός της Παγκόσμιας Νύχτας Μουσείων

03.2010

13^ο Πανελλήνιο Συνέδριο της Ένωσης Ελλήνων Φυσικών

Διακρίσεις

Κληροδότημα Δημητρίου Ασημακόπουλου-Υποτροφία 2007

Ενδιαφέροντα/Εθελοντισμός

Μέλος Ένωσης Ελλήνων Φυσικών (**Ε.Ε.Φ**), μέλος του **Α.Γ.Ο.** Ναυπάκτου στην ομάδα αντισφαίρισης, εθελόντρια στο σύλλογο **ΦΛΟΓΑ**

